

<<中部空品區氣膠、VOC 及 O₃ 生成、監測及模式驗證>>

子計畫三：

中部 PM_{2.5} 氣膠化學成份及污染來源分析探討

A Study of Chemical Compositions and Sources
of PM_{2.5} Airborne Particles in Central Taiwan

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC-91-EPA-Z-005-003

執行期間：91 年 7 月 1 日至 92 年 3 月 31 日

整合型計畫：總計畫主持人：莊秉潔

子計畫主持人：鄭曼婷

執行單位：國立中興大學環境工程學系

中華民國九十二年四月三十日

摘要

本研究為「中部空品區氣膠、VOC及O₃生成、監測及模式驗證」總計畫的子計畫三，主要負責收集1997年至2001年中部地區PM₁₀(包括PM_{2.5}如PM_{2.5-10})和其硫酸鹽、硝酸鹽成分的密集觀測資料，以提供子計畫四發展GT_X軌跡模式所需之氣膠驗證數據，因此有關PM₁₀、硫酸鹽和硝酸鹽之污染來源取自模式分析的結果，本報告並根據實驗的數據，分析中部空品區PM₁₀、PM_{2.5}、硫酸鹽和硝酸鹽的特性，評估比較中部地區近年來火力發電廠排放之SO₂及NO_X減量後對大氣PM₁₀組成的影響。此外本計畫亦配合其他子計畫，同時於2002年8月10~26日及10月18~31日進行兩次PM_{2.5}、硫酸鹽、硝酸鹽及其前趨物SO₂、HNO₂及HNO₃的密集觀測，在氣膠的資料方面，此年度增加酸性氣體成分以及台中都會區和南投縣仁愛鄉惠蓀林場的氣膠組成之資料。

中部PM₁₀高污染時，PM_{2.5}濃度顯著增加，尤其海陸風盛行季節，沿海污染源煙流吹向內陸，導致中部內陸地區的PM₁₀濃度常高於沿海及都會地區。1999年至2001年PM₁₀中硫酸鹽較1997至1998年同時期的硫酸鹽濃度減低2~3 ug/m³，顯示台電電廠SO₂排放減量有助於中部硫酸鹽的改善，而硝酸鹽含量卻有逐年增加的情形。秋冬時期，當PSI > 100時硝酸鹽和NO_X及CO濃度增加，可能來自交通污染的影響。

密集觀測結果顯示HNO₃及HNO₂呈現明顯的日夜變化，中興測站HNO₃日間平均濃度(4.1 μg/m³)為夜間(0.9 μg/m³)的4.6倍，主要與日間有大量的OH自由基及溫度高有關，HNO₂在日照強烈下光解相當迅速，日間平均濃度(1.6 μg/m³)低於夜間平均濃度(4.0 μg/m³)。PM_{2.5}方面8月及10月份平均濃度分別為42.8 ug/m³及37.1 ug/m³，PM_{2.5}組成均以SO₄⁻、NO₃⁻及NH₄⁺為主，共佔PM_{2.5}質量的40%以上。

中興大學PM_{2.5}平均濃度(37.1 ug/m³)為惠蓀林場(26.7 ug/m³)的1.4倍，而硝酸鹽部分中興大學(4.2 ug/m³)約為惠蓀林場(1.5 ug/m³)的3倍，中興測站硫酸鹽及銨鹽濃度分別為6.5 ug/m³及3.8 ug/m³與惠蓀林場之濃度(6.9 ug/m³及3.2 ug/m³)差距不大。氣狀污染物部分中興大學HNO₂、HNO₃及NH₃全天平均濃度分別為3.6、2.3及6.2 ug/m³高出惠蓀林場12、3.8及4.1倍。

由GT_X模式模擬懸浮微粒污染來源之結果顯示，台中都會區約有41%硝酸鹽來自交通污染源，72%硫酸鹽來自固定點源，34%PM_{2.5}和76%PM_{2.5-10}來自面源。中部地區PM_{2.5}微粒之污染來源以交通污染源為主，而PM_{2.5-10}則主要來自於鋪面道路的貢獻。

ABSTRACT

The goal of this sub-project was to investigate the characteristics of PM₁₀ in Central Taiwan and to evaluate the impact due to the reduction of SO₂ and NO_x emissions from local coal-fired power plants. Data of the chemical compositions of PM₁₀ measured from 1997 to 2001 were analyzed in order to understand the factors affecting the concentrations of each constituent. This project also provided the aerosol data to the other sub-project for developing GTX trajectory model. The model was then applied to simulate PM₁₀ and to estimate their source apportionments. Furthermore, two intensive field measurements were made in this project. The first measurements of PM_{2.5}, sulfate, nitrate, SO₂, HNO₂ and HNO₃ were conducted at a sampling site in National Chung-Hsing University (NCHU) during 8/10 ~ 8/26 2002. The second measurements were performed at NCHU site and at a site in Hui-Sun forest remote area during 10/18 ~ 10/31.

The data showed that the local meteorology controlled the PM₁₀ spatial distribution. PM₁₀ concentrations in inland areas were found greater than those in coastal and urban areas due to the sea breeze and the lower wind speed in inland areas. The spatial distribution of particulate sulfate was more uniform as compared with particulate nitrate. Regarding the temporal changes of the particulates, concentration of particulate sulfate measured from 1999 to 2001 were approximately 2~3 μg/m³ lower than those measured from 1997 to 1998. It appeared the reduction of SO₂ from the coal-fired power plant improved the sulfate pollution in this area. However the particulate nitrate, NO_x and CO were found increased significantly when PM₁₀ episodes occurred in autumn and winter seasons. These data indicated the influence from the traffic emissions.

HNO₃ and HNO₂ obtained from the intensive measurements showed a significant diurnal variation. Higher nitric acid produced during the day times in August because of greater hydroxyl radical. Higher temperature also favored gaseous nitric acid and ammonia over ammonium nitrate particulates. The daytime average concentration of HNO₃ was 4.1 μg m⁻³ which was 4.6 times higher than that of nighttime (0.9 μg m⁻³). These data also showed the characteristics of the photo-dissociation of HNO₂ since the daytime average concentration of HNO₂ (1.6 μg m⁻³) was much lower than that measured during nighttime (4.0 μg m⁻³). Concentrations of PM_{2.5} for these two intensive measurements were 42.8 μg m⁻³ (in August) and 37.1 μg m⁻³ (in October). Sulfate, nitrate and ammonium were the major constituents of PM_{2.5}. Although much higher concentrations of particulate nitrate, HNO₂, HNO₃ and NH₃ were found at NCHU site as compared to those measured at Hui-Sun sampling site, no much difference of sulfate and ammonium concentrations was observed at both sampling

sites. It appeared the particulate sulfate at Hui-Sun was the transported pollutant.

Source apportionments of PM_{10} in Central Taiwan were estimated by using the GTx model. In Taichung urban area, vehicles were found to be the major contributors of particulate nitrate (41 %). It also showed stationary sources contributed 72 % sulfate. During the PM_{10} episodes, particulate sulfate in the inland area were influenced by Taichung coal-fueled power plant and Tunghsiao power plant .

目 錄

摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄.....	IV
表目錄.....	VI
圖目錄.....	VII
第一章 前言.....	1
1.1 研究緣起.....	1
1.2 研究內容.....	1
第二章 懸浮微粒的特性.....	2
2.1 懸浮微粒之來源及組成.....	2
2.2 懸浮微粒之特性及粒徑分佈.....	2
2.3 硫酸鹽及硝酸鹽之形成機制.....	3
2.4 亞硝酸與硝酸之形成機制.....	4
第三章 中部地區懸浮微粒分布特性.....	6
第四章 高污染事件日懸浮微粒之物理化學特性.....	14
第五章 歷年來中部地區 PM ₁₀ 組成之變化.....	17

第六章 中部地區懸浮微粒來源分析.....	20
第七章 懸浮微粒的兩次密集觀測.....	22
7.1 採樣設備及 IC 分析.....	22
7.1.1 採樣設備.....	22
7.1.2 IC 分析.....	22
7.2 採樣地點.....	23
7.3 兩次密集觀測結果.....	26
7.3.1 第一次密集觀測 (8/10~8/26) PM _{2.5} 特性.....	26
7.3.2 第二次密集觀測 (10/18~10/31) PM _{2.5} 特性.....	27
7.3.3 酸性氣膠與 O _{3max} 之關係.....	27
7.3.4 HNO ₃ 、HNO ₂ 及 NH ₃ 氣體濃度.....	32
7.3.5 十月份惠蓀林場與中興大學實驗觀測比較.....	34
第八章 結論.....	36
參考文獻.....	37

表 目 錄

表 3.1 1999 年 8 月及 10 月採樣期間天氣型態及監測站 PSI 值.....	8
表 3.2 1999 年中部地區各測站 PM _{2.5} 、PM _{2.5-10} 及 PM ₁₀ 質量濃度及 PM _{2.5} /PM _{2.5-10} 比值表.....	9
表 3.3 1999 年 8 月及 11 月採樣期間天氣型態及採樣期間之氣象因子.....	10
表 3.4 1999 年 8 月份及 11 月份採樣期間各測站 PM ₁₀ 硫酸鹽及硝酸鹽之平 均濃度及質量比例.....	11
表 4.1 1999 年 8 月及 11 月年採樣期間不同空氣品質狀態下氣狀污染物濃 度、氣象條件及 PM ₁₀ 中硫酸鹽及硝酸鹽之質量比例.....	15
表 5.1 1997 年至 2002 年中部都會區 PM ₁₀ 、NO ₃ ⁻ 及 SO ₄ ⁼ 質量濃度量之變 化.....	18
表 6.1 1998 年全年忠明測站 PM ₁₀ 污染來源分析結果.....	21
表 7-1 八月份密集觀測期間中興大學氣狀污染物、粒狀污染物濃度及空氣 品質資料.....	28
表 7-2 十月份密集觀測期間中興大學氣狀污染物、粒狀污染物濃度及空品 資料.....	29
表 7-3 十月份密集觀測期間惠蓀林場氣狀污染物、粒狀污染物濃度及空品 資料.....	30
表 7.4 兩次密集觀測物種濃度比較表.....	33

圖 目 錄

圖 3.1 1999 年 8 月及 11 月採樣期間中部地區(a)梧棲 (b)崇倫 (c)草屯測站 PM _{2.5} 、PM ₁₀ 質量濃度及風速時間序列圖 (D 表示日間樣品，其採樣時間為 08:00 ~ 17:00；N 為夜間樣品，採樣時間為 17:00 ~ 08:00)	12
圖 3.1 1999 年 8 月及 11 月採樣期間中部地區(d)南投 (e)竹山 (f)埔里測站 PM _{2.5} 、PM ₁₀ 質量濃度及風速時間序列圖 (D 表示日間樣品，其採樣時間為 08:00 ~ 17:00；N 為夜間樣品，採樣時間為 17:00 ~ 08:00)	13
圖 4.1 1997 年至 2000 年密集觀測期間台中都會區 PM ₁₀ 與 PM _{2.5} 、PM _{2.5-10} 質量濃度關係圖	16
圖 5.1 1998 年至 2000 年台中電廠 SO ₂ 月排放量變化.....	19
圖 5.2 1998 年至 2000 年台中電廠 NO _x 月排放量變化.....	19
圖 7.1 環型擴散採樣器裝置.....	24
圖 7.2 中興大學與惠蓀林場採樣位置圖.....	25
圖 7.3 八月份中興測站 PM _{2.5} 的化學組成百分比圖.....	26
圖 7.4 八月份中興測站 PM _{2.5} 的化學組成百分比圖.....	27
圖 7.5 PM _{2.5} 與 O _{3max} 相關趨勢圖.....	31

圖 7.6	NO_3^- 與 $\text{O}_{3\text{max}}$ 相關趨勢圖.....	31
圖 7.7	SO_4^- 與 $\text{O}_{3\text{max}}$ 相關趨勢圖.....	31
圖 7.8	NH_4^+ 與 $\text{O}_{3\text{max}}$ 相關趨勢圖.....	31
圖 7.9	中興大學 8 月份及 10 月份密集觀測期間 HNO_2 與 HNO_3 濃度變化圖.....	32
圖 7.10	惠蓀林場量測之 HNO_3 與 HNO_2 的質量濃度日夜變化圖.....	35
圖 7.11	10 月 24~26 日在惠蓀林場於日間和夜間量測之 HNO_2 氣體和 NO_2^- 微粒之質量濃度.....	35

第一章 前言

1.1 研究緣起

根據過去五年環保署空氣品質數據可知，中部空品區造成空氣污染多為懸浮微粒所造成，這些懸浮於大氣中的氣膠濃度與污染源排放、氣象條件及地形均有密切的關係。一般氣膠之主要成份包括元素碳、硫酸鹽、有機碳、硝酸鹽及銨鹽等成分，由過去相關研究發現，在懸浮微粒高污染事件發生時，PM_{2.5} 質量濃度及其中的硫酸鹽及硝酸鹽皆明顯增加，此酸性氣膠之前趨物為 SO₂ 及 NO_x 氣體，由排放源資料庫可得知燃煤火力發電廠為 SO₂ 主要污染來源，由於中部空品區台中火力發電廠脫硫設備啟用之後，SO₂ 年排放量從 90353 公噸（1997 年）減為 10770 公噸（2001 年），又近年來中彰、中投及西濱快速道路相繼通車後，大量交通排放 NO_x，勢必對於本地區的空氣品質造成影響。因此，本研究主要探討中部地區氣膠的化學組成及探討其污染原因。

1.2 研究內容

本研究收集 1997 年至 2001 年中部沿海、都會及內陸地區自設測站所量測之 PM₁₀ 質量濃度及水溶性陰陽離子之成分，綜合環保署監測站 SO₂、NO_x、CO 及 O₃ 之監測數據，及中央氣象局所量測之風速、溫度及相對濕度的資料進行分析，研究內容包括：

- (1) 中部地區懸浮微粒之分佈特性。
- (2) 中部地區高污染事件日懸浮微粒之化學特性。
- (3) 歷年來中部地區 PM₁₀ 組成之變化。
- (4) 中部地區懸浮微粒之污染來源。
- (5) 分別在 2003 年 8 月及 10 月進行兩次 PM_{2.5} 及酸性氣體污染物的密集觀測。

第二章 懸浮微粒的特性

2.1 懸浮微粒之來源及組成

空氣中的懸浮微粒影響人類的健康和生活品質，其來源可分為原生性 (primary) 及衍生性 (secondary) 微粒兩類，原生性係指微粒直接由污染源排放至大氣，如農廢燃燒、裸露地表揚塵、火山爆發釋出火山灰及經由工業製程的直接排放、交通工具排放及車行揚塵等，原生性污染物粒徑分佈較廣，通常燃燒過程產生的微粒大部分小於 2.5 μm ，海鹽及塵土微粒則大部分存在於大於 2.5 μm 的粗微粒粒徑範圍。衍生性微粒為二次污染物，主要由大氣中氣態污染物經化學反應而形成，其粒徑大多集中在小於 2.5 μm 之細微粒，大氣中粗微粒與細微粒依來源不同，其化學組成亦有顯著的差異。

大氣懸浮微之化學組成主要以硫酸鹽、硝酸鹽、銨鹽、元素碳及有機碳為主， $\text{SO}_4^{=}$ 微粒的形成主要來自於其前趨物 SO_2 在大氣中轉化成 H_2SO_4 ，而這些存在於大氣中的 H_2SO_4 再進一步凝結於已形成的微粒上，形成硫酸鹽，一般常見的硫酸鹽微粒物種包括 H_2SO_4 與海鹽微粒及土壤顆粒形成的 Na_2SO_4 或 CaSO_4 (Zhuang et al., 1999; Wu and Okada, 1994)，主要存在於粗粒。此外，大氣中的鹼性物質 NH_3 與 H_2SO_4 之液滴所形成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 NH_4HSO_4 則存在於細粒。大氣中 NO_3^- 微粒之形成為 NO_x 在大氣中轉化成 HNO_3 或 HNO_2 ，其速率約為 6~11 % hr^{-1} ，當 HNO_3 傳輸至微粒表面時，會和微粒中之物種形成硝酸鹽，通常包括 NH_4NO_3 及 NaNO_3 ，其中存在於細微粒中之 NH_4NO_3 微粒之潮解點約為 62 % (Tang and Munkelwitz, 1993)，為中部地區在懸浮微粒高污染事件日下主要的貢獻物種 (蔡和鄭，1998)。

2.2 懸浮微粒之特性及粒徑分佈

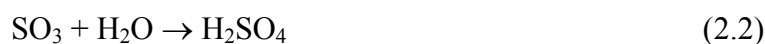
一般典型大氣氣膠之粒徑呈現三尖峰分布，細微粒中可區分為核凝型 (Nucleation mode) 及累積型 (Accumulation mode) 兩尖峰粒徑，加上粗微粒之另一尖峰粒徑。核凝型微粒粒徑一般小於 0.08 μm (或 0.1 μm)，其來源主要為燃燒程序之排放或排放後急速冷卻氣體之凝結，此範圍之微粒會快速的與較大微粒產生膠凝或成為雲、霧滴的凝結核，故其生命週期通常小於一小時。累積型微粒主要為粒徑介於 0.08 ~ 2 μm 之微粒，來自於核凝型微粒之相互膠凝、揮發性物種的凝結、或硫酸氫銨、硫酸銨、有機碳及元素碳多分佈在此粒徑範圍。而粗微粒範圍之微粒多來自磨碎行為之產物，以地殼物質為主。

為瞭解不同污染型態地區水溶性陰陽離子之粒徑分佈，Harrison and Pio (1983) 選擇未受污染之海邊及重污染地區進行微粒之採集分析，研究顯示在在未受污染之海邊， Na^+ 及 Cl^- 主要尖峰粒徑在粗微粒之 5 μm ，而受重污染地區之 Cl^- 及銨鹽則出現在細微粒

部分。NO₃⁻及 SO₄²⁻除會出現在細微粒部分外，另一尖峰粒徑為 3.5 μm，主要是與 Na⁺ 結合形成的 NaNO₃ 及 Na₂SO₄，顯示其來自海鹽微粒與硝酸及硫酸之反應。

2.3 硫酸鹽及硝酸鹽之形成機制

大氣中衍生性酸性氣膠硫酸鹽及硝酸鹽之前趨物係固定污染源及移動污染源所排放之 SO_x 及 NO_x，在大氣中經由化學反應生成 H₂SO₄ 及 HNO₃，硫酸主要之化學反應方程式如(2.1)及(2.2)所示(Seinfeld and Pandis,1998)。白天硝酸氣體的生成係由 NO₂ 與 OH· 反應生成 HNO₃，在夜晚大氣中的 HNO₃ 的生成則由 N₂O₅ 與 H₂O 反應形成 HNO₃，這些在大氣中之 H₂SO₄ 及 HNO₃ 將與 NH₃ 進行反應生成 PM_{2.5} 之硫酸鹽及硝酸鹽微粒。



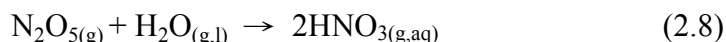
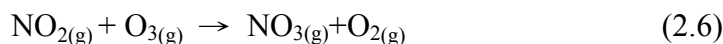
PM_{2.5} 中硫酸鹽及硝酸鹽的生成最主要是由大氣中 NH_{3(g)} 與 HNO_{3(g)} 及 HSO_{4(g)} 反應生成 NH₄NO_{3(s)} 或 NH₄SO_{4(s)} (Seinfeld and Pandis, 1998)。



過去的研究結果顯示，溫度及相對濕度會影響硝酸銨微粒的生成。Matsumoto and Tanaka (1996)的研究結果顯示，當大氣溫度升高時，空氣中需要更多的 NH₃ 及 HNO₃ 氣體，才會形成硝酸銨微粒。此外，硝酸銨微粒具有高揮發性，高溫下亦形成逆反應，使得硝酸銨微粒揮發成 NH₃ 及 HNO₃ 氣體，故在高溫之下，大氣中硝酸銨微粒之濃度明顯減少。而相對濕度對於硝酸銨微粒形成之影響上，在許多的研究中已被證實(Ueda et al., 2000；Mozurkewich, 1993；Stelson and Seinfeld, 1982)，當相對濕度高於硝酸銨的潮解點(298K 下，硝酸銨潮解點為 62 %)時，由於硝酸銨會吸收水分而變成溶液狀氣膠，故此時大氣中相對濕度增加，硝酸銨微粒的濃度隨相對濕度呈現指數遞增。相反地，溫度及相對濕度對於硫酸銨微粒生成之影響則相對的較不明顯，Utsumiya and Wakamatsu (1996)於日本九州採集大氣微粒及分析其硫酸鹽及硝酸鹽濃度，並探討溫度及相對濕度對硫酸鹽及硝酸鹽濃度的影響，研究結果顯示，硝酸鹽濃度隨溫度的增加而減少，硫酸鹽濃度則隨溫度的增加而增加。然而，相對濕度的增加並不影響硫酸鹽及硝酸鹽微粒的濃度。

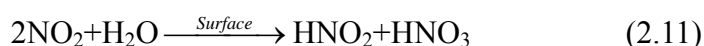
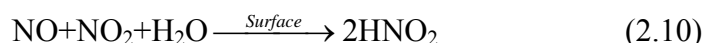
2.4 亞硝酸與硝酸之形成機制

HNO₃ 生成機制：

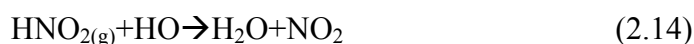
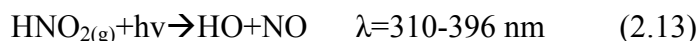


大氣中的硝酸氣體的生成可分為日間及夜間兩個部分，在白天 HNO₃ 主要是由 NO₂ 與光化反應產物 OH 自由基結合生成的，如(2.5) 所示，其轉化速率約為每小時 10~50%，故在日照強烈下，此反應會使的 HNO₃ 大量生成，而 HNO₃ 在夜間的生成機制主要是由白天經光化反應生成的 O₃ 殘留至夜間再與 NO₂ 經一連串反應生成 NO₃ 及 N₂O₅ 再反應生成 HNO₃，如(2.6)~(2.8)所示，因此夜間 HNO₃ 生成的量較日間少。HNO₃ 為絕大部分氮氧化物最終形成的產物，且因其有較高的沈降速度 (1~5cm s⁻¹)，故成為大氣中重要的無機含氮物種移除機制。

HNO₂ 生成機制：



HNO₂ 移除機制：



HNO₂ 生成機制包含有兩大類，分別為同相形成機制及異相形成機制。同相形成機制：大氣中的一氧化氮與 OH 自由基反應，反應式如 (2.9) 所示。異相形成機制：其反應如 (2.10) ~ (2.12) 所示，反應式中的 Surface 可以是固體 (地表或進築物表面) 或懸浮微粒表面，這些反應並非單一步驟，而是複雜的物理化學反應之簡單表示

式，也因此這些反應式的反應速率常數尚無明確的定量估計。

Gerecke 等人 (1998) 於實驗室內進行 NO_2 表面生成 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 時發現 NO 的加入與否並不影響 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 的生成，因此反應 (2.10) 式可能並非 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 的重要生成機制。Ammann 等人 (1998) 研究發現 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 藉由 NO_2 與含碳顆粒表面之生成反應進行相當快速，此與反應時間、 NO_2 濃度及碳型態相關。而在其量測數據中並未發現 HNO_3 之產物及含氮粒狀物之存在，因此其研究指出反應式 (2.11) 並非主導 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 之生成機制。

大氣中 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 移除機制主要如 (2.13) 及 (2.14) 式所示，(2.13) 式的反應速率常數與日照有關，在晴朗天氣下，此兩式去除 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 的速率相當快速。 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 損失機制尚包括乾沉降及溶入氣膠中之異相反應，不過由於 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 的蒸汽壓較低，其經由此機制消耗的量較低且 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 藉由溶入氣膠中去除的異相反應損失路徑在高污染的大氣中可以被忽略，據估計，當 $\text{NO}_{2(\text{g})}$ 之大氣濃度高於 10 ppb 時，反而會透過 (2.10) 至 (2.12) 式的反應途徑在氣膠中生成 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 在而逸出氣膠；反之，當 $\text{NO}_{2(\text{g})}$ 之大氣濃度低於 10 ppb 時， $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 溶入氣膠中去除；由於都會區的大氣通常含有較高濃度的氮氧化物，所以 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 溶入氣膠之去除反應較不易發生。

綜合比較以上有關 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 之生成與去除機制可知，在污染都市中 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 之重要損失路徑為光解反應 (2.13) 及本身與 OH 自由基的反應 (2.14)。而當太陽輻射強烈時，雖然有較高濃度的 OH 自由基，但亦會加速 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 的光解；據估計，在太陽天頂角為 40° 時，(2.13) 式之一階光解速率約為 $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ，可知此反應相當快速。因此若要在大氣中觀測到 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ ，必須存在於高度污染的大氣中，以提供足夠的氮氧化物與 HO 自由基，才能與光解損失平衡，不過實際上，某些低污染大氣中仍然觀測得到相當濃度的 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ ，因此異相反應亦可能為 $\text{HNO}_{2(\text{g})}$ 重要的生成來源。

第三章 中部地區懸浮微粒分佈特性

中部六個測站 PM_{2.5} 及 PM₁₀ 日夜同步採樣的結果展示於圖 3.1，彙整此兩次下秋密集採樣結果，可看出地形及氣象對空氣品質的影響。1999 年 8 月 26 日至 29 日密集採樣觀測期間，中部地區之綜觀天氣型態以太平洋高壓系統為主（表 3.1），各地空氣品質監測站之 PSI 值皆在 50 以下，整個中部地區屬於良好空氣品質狀態。各測站平均 PM₁₀ 濃度介於 31 ~ 52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，如表 3.2 所示，濃度較高的三個測站為竹山(50.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、埔里(51.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)及草屯(41.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)，皆屬於靠山之內陸測站。在粒徑分佈方面，表 3.2 為各測站不同採樣時程下懸浮微粒中細粒與 PM₁₀ 之比值，8 月份採樣結果中各測站比值皆大於 0.5，顯示 PM₁₀ 中以細微粒($dp < 2.5 \mu\text{m}$)為優勢粒徑。竹山測站雖也以細粒為優勢物種，然其粗粒之平均濃度達 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，較中部其它測站之測值(10 ~ 14 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)高，由過去之研究指出(顏，2000)，竹山地區附近並無重大之固定污染源，其 PM₁₀ 主要貢獻來源為交通揚塵及砂石業之開採，其中砂石業之貢獻量可高達 31.6%，故因此竹山測站粗粒濃度較高。

1999 年 10 月 30 日至 11 月 7 日份密集採樣期間，中部地區之綜觀天氣型態以高壓出海及高壓迴流系統為主，造成空氣品質惡化的原因與地理環境及氣象條件有關，其中 11 月 5 日至 7 日 PM₁₀ 及臭氧濃度均明顯增加。PM₁₀ 平均濃度值介於 72 ~ 115 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，較 8 月份升高 2 倍以上，濃度最高的三個測站亦發生在內陸地區，分別為草屯 (115.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、南投 (100.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)及竹山 (100.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)，由於草屯、南投及竹山位處內陸地區，周圍多山地包圍，氣流流動受山脈的阻隔，大部分時間之風速均屬於靜風狀態，遠小於沿海梧棲測站及都會地區崇倫測站的風速(如表 3.3 所示)，故其污染物不易擴散，PM₁₀ 濃度較其他的測站高。在粒徑分佈上主要也以細粒為優勢物種，各測站之細粒/PM₁₀ 比值皆大於 0.5，範圍介於 0.53 ~ 0.67。

表 3.4 為兩次密集採樣期間，各測站 PM₁₀ 之硫酸鹽及硝酸鹽平均濃度及質量比例，結果顯示 8 月份採樣期間，各測站 PM₁₀ 中硫酸鹽及硝酸鹽所佔的比例分別介於 6 ~ 11 % 及 2~5 %之間，而 11 月份採樣期間，PM₁₀ 硫酸鹽之質量比例介於 8 ~ 12 %之間，與 8 月份之結果並無明顯差異，然而硝酸鹽佔 PM₁₀ 之質量比例為 8 ~ 12 %，明顯較 8 月份升高 2 ~ 6 倍。顯示高污染事件日發生機率高的秋冬兩季，PM₁₀ 硝酸鹽貢獻明顯。

在硫酸鹽及硝酸鹽之濃度分佈上，結果顯示 8 月份各測站硫酸鹽，其在質量濃度或質量比例上，皆大於硝酸鹽，而在屬於高污染時期的 11 月份之採樣結果中，硝酸鹽物種明顯增加，內陸地區草屯、竹山及埔里測站之硝酸鹽濃度略大於硫酸鹽之濃度，由受體模式分析的結果，內陸地區硝酸鹽可能來自移動污染來源之貢獻。

銨鹽的分佈則與硫酸鹽相同，各測站 8 月份銨鹽濃度介於 $1.1 \sim 1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，11 月份平均濃度在 $4.2 \sim 5.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之間，在兩季採樣中，各測站的銨鹽濃度變異性不大，最高濃度與最低濃度測站之差值皆低於 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，且各測站於兩次採樣中銨鹽佔 PM_{10} 百分比 $2.8\% \sim 5.9\%$ 之間，變動幅度不大，顯示銨鹽具有空間變異小及含量穩定的特性。

表3.1 1999年8月及10月採樣期間天氣型態及監測站PSI值

	天氣型	豐原	沙鹿	西屯	忠明	大里	線西	彰化	南投	竹山	二林
8/26	太平洋高壓	39	40	46	25	38	21	29	41	37	32
8/27	太平洋高壓	30	29	45	28	30	19	20	28	23	26
8/28	太平洋高壓	51	27	38	36	43	25	28	34	37	24
8/29	太平洋高壓	41	30	49	34	42	21	34	33	37	34
10/30	高壓出海	72	59	87	77	71	59	74	83	82	71
10/31	高壓迴流	92	78	109*	83	77	--	108*	76	78	72
11/1	東北季風	35	41	72	42	49	--	60	76	63	74
11/2	東北季風	35	48	64	50	96	52	52	69	79	69
11/3	高壓出海	58	38	59	59	62	44	58	71	83	62
11/4	高壓出海	80	49	76	72	84	56	64	74	88	72
11/5	高壓迴流	95	89	107**	102**	96	74	111*	106*	93	93
11/6	高壓迴流	119**	104*	123**	103**	113**	92	125**	125**	99	99
11/7	高壓迴流	84	72	98	86	89	86	106*	116**	122**	81

註：1. *表示懸浮微粒事件日。 **表示臭氧及懸浮微粒事件日。

2. -表示無分析資料。

表 3.2 1999 年中部地區各測站 PM_{2.5}、PM_{2.5-10} 及 PM₁₀ 質量濃度及 PM_{2.5}/PM_{2.5-10} 比值表

採樣 時間	採樣 地點	PM _{2.5}	PM _{2.5-10}	PM ₁₀	PM _{2.5} /PM _{2.5-10}
8/26 ~ 8/29	梧棲	17.8±2.3	13.4±5.9	31.3±7.3	0.57
	崇倫	16.3±4.8	14.4±3.6	30.7±7.8	0.53
	草屯	28.6±11.1	12.9±5.1	41.5±11.4	0.69
	南投	22.2±5.5	10.2±3.4	32.4±4.9	0.69
	竹山	26.5±13.0	23.5±10.5	50.0±22.4	0.53
	埔里	39.3±18.5	11.9±6.5	51.8±22.2	0.76
10/30~11/07	梧棲	35.9±20.8	35.8±16.0	71.7±31.2	0.50
	崇倫	63.7±36.7	26.7±13.3	90.4±45.8	0.70
	草屯	73.5±15.9	41.5±11.7	115.0±40.8	0.64
	南投	56.4±18.9	44.4±12.6	100.8±22.4	0.56
	竹山	56.7±19.7	45.3±15.8	102.0±32.5	0.56
	埔里	59.8±27.2	35.1±8.5	95.0±30.3	0.63

註：--無分析之資料

表 3.3 1999 年 8 月及 11 月採樣期間天氣型態及採樣期間之氣象因子

採樣日期	天氣型態	風 速 (m/s)						相對濕度(%)	
		沙鹿	忠明	草屯	竹山	南投	埔里	梧棲	台中市
8/26	太平洋高壓	2.9	1.6	1.7	0.7	0.8	1.3	77	79
8/27	太平洋高壓	3.0	1.8	1.9	0.8	1.1	1.3	74	75
8/28	太平洋高壓	2.4	1.7	1.6	0.7	0.8	1.2	76	72
8/29	太平洋高壓	2.4	1.7	1.7	0.7	0.9	1.3	75	70
10/30	高壓迴流	1.2	0.9	-	0.2	0.4	-	-	73
10/31	東海低壓	1.4	1.1	-	0.6	0.7	-	-	70
11/01	東北季風	5.4	3.2	-	1.0	1.6	-	62	65
11/02	東北季風	5.9	2.9	-	0.5	0.7	-	66	63
11/04	高壓迴流	2.4	1.2	-	0.6	0.5	-	69	68
11/05	高壓迴流	0.9	1.0	-	0.4	0.4	-	75	70
11/06	高壓迴流	1.3	1.1	-	0.4	0.5	-	80	72
11/07	高壓迴流	2.3	1.6	-	0.5	0.6	-	81	76

註：1. 草屯測站風速為台電公司草屯監測站之資料，-表示無監測數據

2. 粗體字表示該測站當日為 PM₁₀ 事件日

表 3.4 1999 年 8 月份及 11 月份採樣期間各測站 PM₁₀ 硫酸鹽及硝酸鹽之平均濃度及質量比例

採樣日期	物種	梧棲	崇倫	草屯	竹山	南投	埔里
8/26~8/29	PM ₁₀	31.3	30.7	41.5	32.4	50.0	51.8
	SO ₄ ⁼	1.1±1.0 (9.9%)	3.2±1.0 (10.4%)	3.3±1.3 (8.0%)	4.0±1.8 (8.0%)	3.6±1.1 (11.1%)	2.6±1.2 (5.0%)
	NO ₃ ⁻	1.5±0.4 (4.8%)	1.3±0.4 (4.2%)	1.0±0.4 (2.4%)	0.9±0.4 (1.8%)	0.8±0.3 (2.5%)	0.7±0.4 (1.4%)
	NH ₄ ⁺	1.1±0.4 (3.5%)	1.2±0.3 (3.9%)	1.5±0.5 (3.6%)	1.3±0.4 (4.0%)	1.5±0.2 (3.0%)	1.4±0.6 (2.7%)
10/30~11/7	PM ₁₀	71.7	90.3	115.0	100.8	104.4	90.5
	SO ₄ ⁼	8.1±2.4 (11.3%)	8.9±4.6 (9.9%)	9.1±4.2 (7.9%)	10.7±4.3 (10.7%)	9.5±3.5 (9.4%)	9.0±2.4 (9.9%)
	NO ₃ ⁻	6.4±5.6 (8.9%)	7.8±6.3 (8.6%)	9.4±7.1 (8.2%)	12.1±8.9 (12.1%)	8.7±5.6 (8.6%)	10.2±6.2 (11.2%)
	NH ₄ ⁺	4.2±1.4 (5.9%)	5.1±2.1 (5.6%)	5.9±1.8 (5.1%)	5.1±1.8 (5.1%)	5.6±1.5 (5.6%)	5.3±2.1 (5.9%)

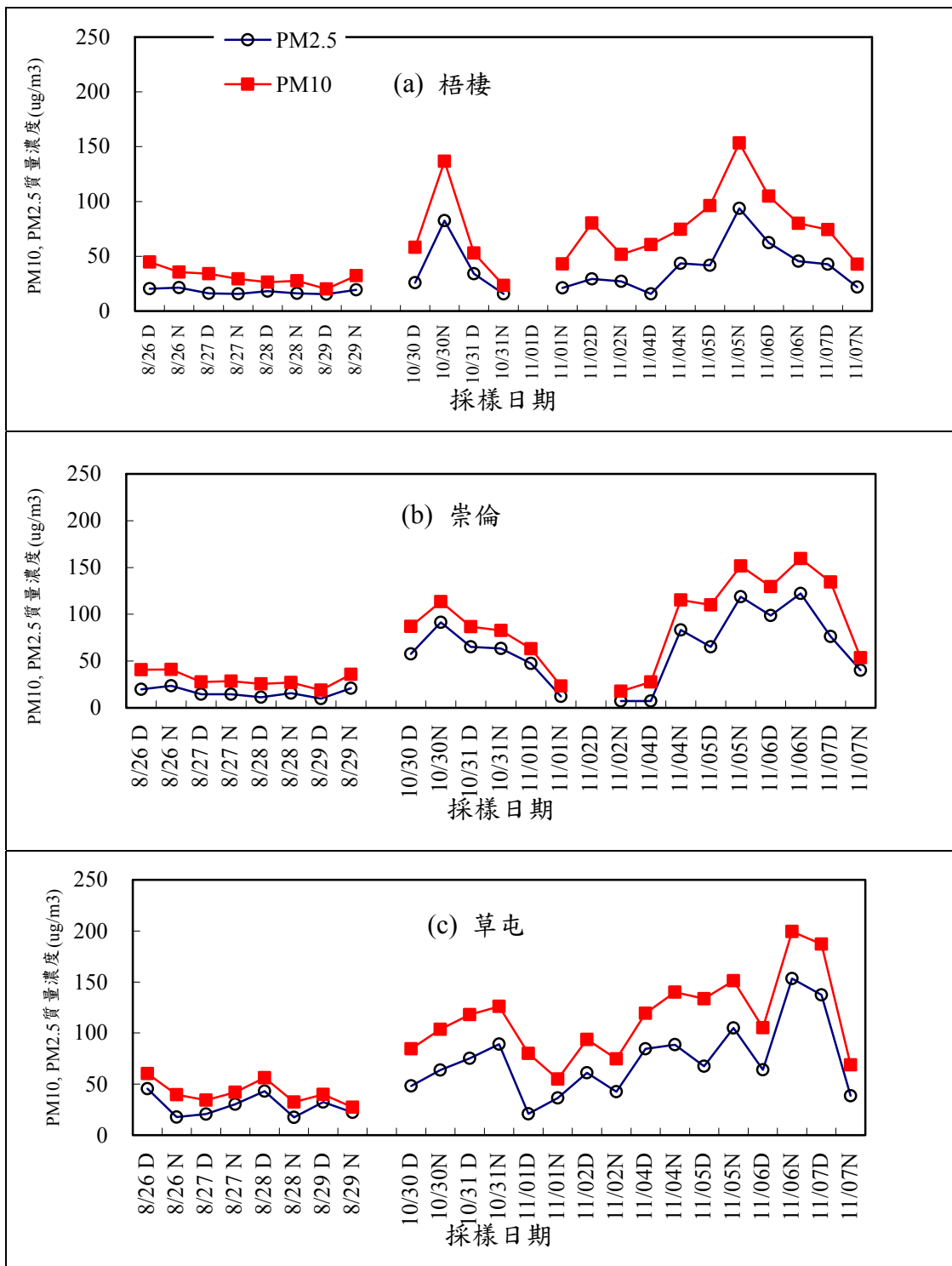


圖 3.1 1999 年 8 月及 11 月採樣期間中部地區(a)梧棲 (b)崇倫 (c)草屯測站 PM2.5、PM10 質量濃度及風速時間序列圖 (D 表示日間樣品，其採樣時間為 08:00 ~ 17:00；N 為夜間樣品，採樣時間為 17:00 ~ 08:00)

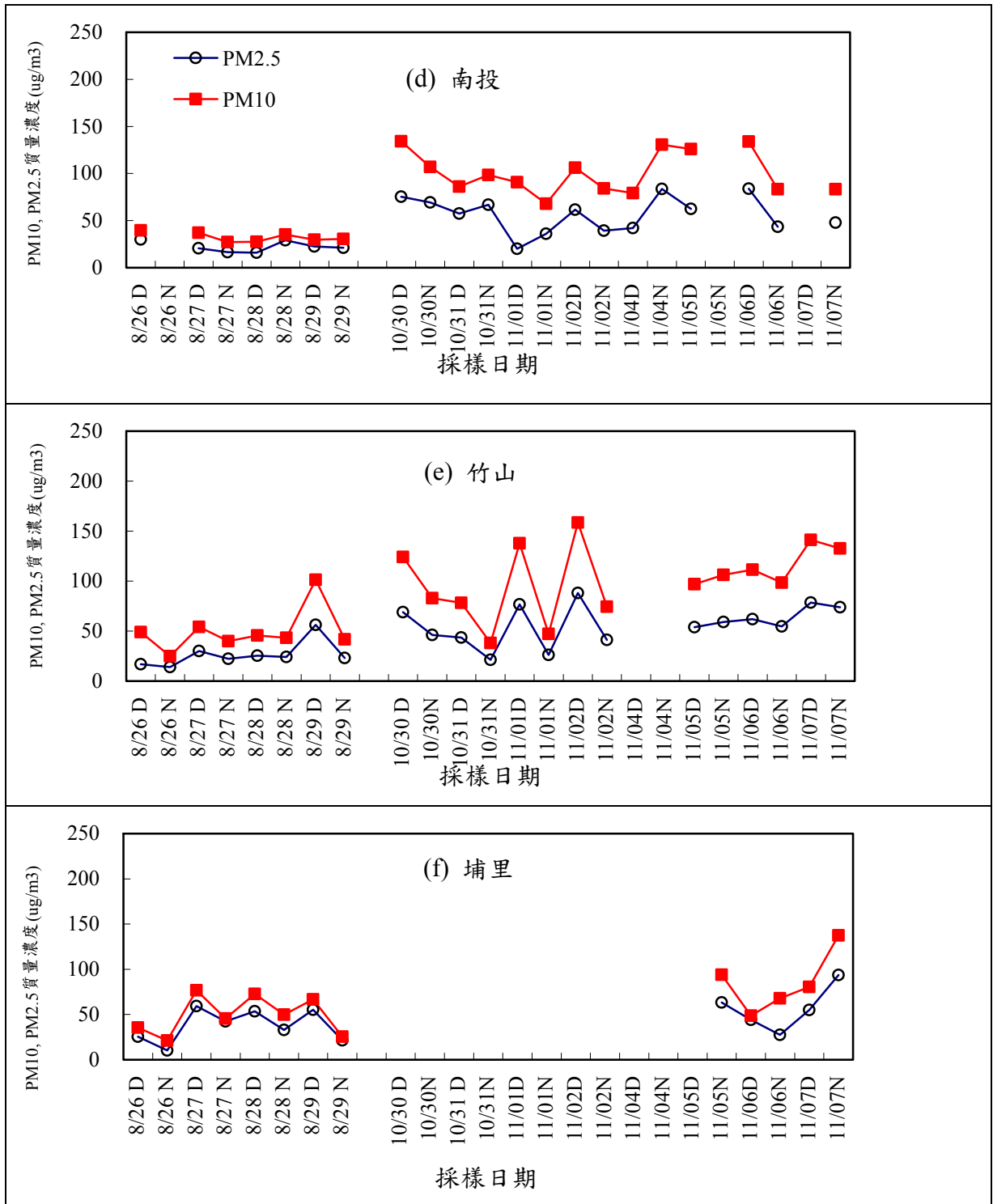


圖 3.1 1999 年 8 月及 11 月採樣期間中部地區(d)南投 (e)竹山 (f)埔里測站 PM2.5、PM10 質量濃度及風速時間序列圖 (D 表示日間樣品, 其採樣時間為 08:00 ~ 17:00; N 為夜間樣品, 採樣時間為 17:00 ~ 08:00)

第四章 高污染事件日懸浮微粒之物理化學特性

圖 4.1 為 1997 年至 2000 年台中都會區 PM_{10} 與 $PM_{2.5}$ 及 $PM_{2.5-10}$ 質量濃度關係圖，由圖中 PM_{10} 與 $PM_{2.5-10}$ 及 $PM_{2.5}$ 的線性回歸方程式顯示，當 PM_{10} 濃度增加時，細微粒及濃度增加較粗微粒明顯，故 PM_{10} 高污染事件日發生時。主要來自係力濃度增加的影響。此外，以 50 及 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 兩濃度換算為 PSI 值 50 及 100，將污染指標區分為 $PSI \leq 50$ 、 $50 < PSI < 100$ 及 $PSI \geq 100$ 三個等級，比較不同空氣品質狀態下，為例之化學組成特性，結果如表 4.1 所示，在良好空氣品質狀態下，硫酸鹽為 PM_{10} 中之主要物種，各測站質量比例接近，介於 10~12% 之間，隨著空氣品質惡化，硫酸鹽濃度雖然有增加現象，然其於 PM_{10} 中之質量比例則有下降趨勢， $PSI \geq 100$ 時各測站硫酸鹽濃度降至 6~7%。反觀硝酸鹽可發現其與惡化的空氣品質有著極大的關聯性，由事件日發生 ($PSI \geq 100$) 時的採樣資料可知，各測站 PM_{10} 中硝酸鹽所佔的質量比例皆較良好狀態時增加一倍以上，顯示硝酸鹽為造成 PM_{10} 高污染時之主要物種，而由氣狀污染物 SO_2 、 CO 及 NO_x 之分佈亦可看出，在高污染事件日時，大氣中 NO_2 濃度大幅增加，加上梧棲及崇倫測站附近之氣象站資料顯示，高污染時當地風速較平常小，溼度亦有增加之現象，在原生污染物種 NO_x 充足、低風速及相對溼度較高之情況下，應有利於加速硝酸鹽生成之反應，導致此時期硝酸鹽增加迅速。

表4.1 1999年8月及11月年採樣期間不同空氣品質狀態下氣狀污染物濃度、氣象條件及PM₁₀中硫酸鹽及硝酸鹽之質量比例

物種	PSI ≤ 50								50 < PSI < 100								100 ≤ PSI							
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	SO ₂	CO	NO ₂	Temp	Ws	RH	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	SO ₂	CO	NO ₂	Temp	Ws	RH	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	SO ₂	CO	NO ₂	Temp	Ws	RH
梧棲	6.1	12.2	3.8	0.3	15.0	27.5	3.5	78.2	7.7	10.5	7.4	0.6	27.7	24.2	2.8	72.5	12.2	7.3	9.2	0.9	38.8	22.1	2.0	81.7
崇倫	5.3	11.8	2.1	0.5	20.5	27.0	2.1	78.0	7.7	9.3	4.4	1.0	36.4	24.1	1.9	70.7	12.0	7.4	5.8	1.3	45.6	23.7	1.7	78.1
草屯	5.0	10.1	--	--	--	--	1.4	83.1	7.6	7.7	--	--	--	--	1.6	68.9	8.8	6.0	--	--	--	--	1.7	63.6
南投	2.5	11.4	0.8	0.3	9.4	29.6	1.2	--	8.5	8.8	2.4	0.8	30.6	22.0	0.7	--	9.3	6.9	3.7	0.9	35.6	22.4	0.9	--
竹山	4.1	11.6	4.12	0.6	21.4	20.2	0.6	--	11.6	10.2	6.4	0.6	28.2	21.7	0.65	--	9.7	5.9	4.6	0.7	30.3	23.9	1.3	--

註：1.--表無分析數據。

2. RH(%)資料來源：梧棲---梧棲氣象站；崇倫---台中氣象站；草屯---敦和國小之實驗值。

3. NO₃⁻、SO₄⁼及RH單位為 %；SO₂及NO₂單位為 ppb；CO之單位為ppm；Temp.之單位為°C；Ws則為m/s。

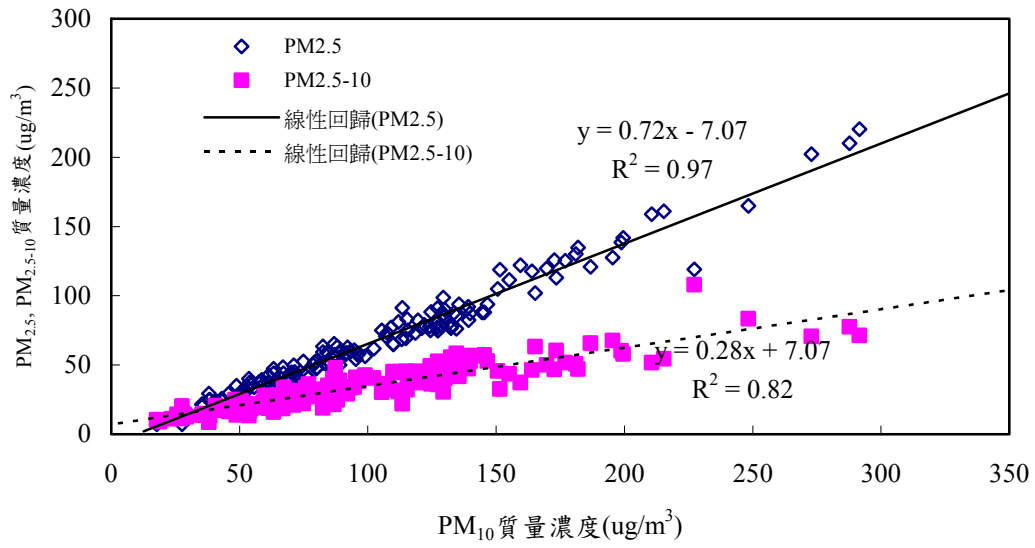


圖 4.1 1997 年至 2000 年密集觀測期間台中都會區 PM₁₀ 與 PM_{2.5}、PM_{2.5-10} 質量濃度關係圖

第五章 歷年來中部地區 PM₁₀ 組成之變化

儘管懸浮微粒之歷年濃度變化可由環保署的空氣品質監測資料得知，但欲瞭解懸浮微粒中各污染物種，如 SO_4^- 、 NO_3^- 及 NH_4^+ 等組成之變化，仍需仰賴人工進行採樣及分析。尤其近年來，隨著台中縣針對電力業及鋼鐵業等固定源實施個別加嚴之排放標準，中部地區最大之固定污染源台中火力發電廠，於硫氧化物及氮氧化物之排放上確實已在逐漸改善中，因此為瞭解排放減量對大氣懸浮微粒的影響，本研究收集 1997 年至 2002 年研究之成果，探討台電減量對於硫酸鹽微粒及硝酸鹽微粒之影響。

圖 5.1 及圖 5.2 為 000 年台中電廠 SO_x 及 NO_x 月排放量變化，1998 年 SO_x 及 NO_x 之排放量分別為 79527 及 45639 公噸，自 1999 年 10 月以後，隨著 1~8 號機組低硫煤之使用及煙氣脫硫設備(FGD)完成裝置並啟用，5~8 號機組脫硝設備(SCR)之運轉，在 11 月份廠區之 SO_2 之月排放量僅為 10 月份的 1728 公噸的 40%，而 NO_x 之排放減量效果較 SO_2 不明顯。整體而言，硫氧化物排放量之控制上主要為裝置煙氣脫硫系統及使用低硫煤，1999 年 6 月 7 號機加入脫硫設備後，7 月份之排放量只有 1998 年同期之 17%，1999 年 SO_x 之排放量已下降至 29799 公噸，僅 1997 年排放量之 37%，顯示加裝煙氣脫硫設備及持續使用低硫煤確實改善了硫氧化物之排放，而 1999 年 7 月至 2000 年底，硫氧化物之排放量變化並不大。氮氧化物排放量之控制主要採用低氮氧化物燃燒器(LNB)及選擇性觸媒轉化器(SCR)，目前僅 5~8 號機組之 SCR 正常運轉，排放量之變化上，1999 年 7 月後才較 1998 年有明顯的降低，2000 年 1~8 月氮氧化物之排放量比 1999 年同期持平或略低，9~11 月則略微增加，就 1998、1999 及 2000 年之實際排放量而言，確實有減量之成效，惟削減量不如硫氧化物明顯。

此外， SO_2 及 NO_x 之排放量削減對於懸浮微粒化學組成之變化影響如表 5.1 在硫酸鹽濃度變化上，1999 年 11 月份後採樣之硫酸鹽濃度較 1997 及 1998 年同時期 PM₁₀ 中硫酸鹽濃度較前降低 2~3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，顯示台電電廠 SO_2 排放減量有助於中部硫酸鹽的改善。

硝酸鹽物種含量之變化上，本研究群體於 1999 年之 11 月採樣中，硝酸鹽濃度皆較 1997 及 1998 年同期之含量高，可知儘管台電電廠對於 NO_x 之排放實施了減量之工作，但對中部地區硝酸鹽之減量顯然助益不大，事實上可能又由於硫酸鹽之減量，使得硝酸鹽有更多生成的機會，而造成 1999 年 8 月以後硝酸鹽微粒有增加的跡象。

表 5.1 1997 年至 2002 年中部都會區 PM₁₀、NO₃⁻及 SO₄⁼質量濃度量之變化

單位：μg m⁻³

	1997 年	1998 年	1999 年	2001 年	2002 年
樣本天數	53	18	11	11	9
PM ₁₀	109.0	111.7	85.3	61.1	68.7
Cl ⁻	2.0	1.7	1.7	1.4	1.1
NO ₃ ⁻	6.5	5.8	7.3	4.6	5.8
SO ₄ ⁼	10.4	10.1	8.2	7.0	8.0
Na ⁺	1.8	1.5	1.0	1.1	1.8
NH ₄ ⁺	6.1	5.1	4.8	2.8	6.1
K ⁺	1.5	1.4	1.0	0.7	1.5
Ca ²⁺	1.6	1.3	1.3	0.9	1.6
採樣期程	97'11~97'12	98'11~98'12	99'11~99'12	01'11~01'12	02'11~02'12

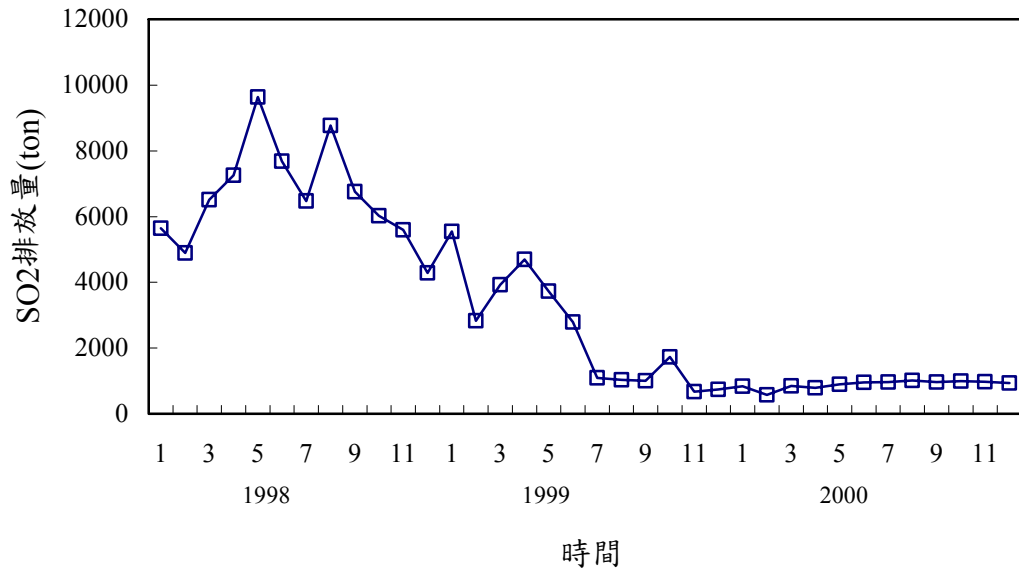


圖 5.1 1998 年至 2000 年台中電廠 SO₂ 月排放量變化

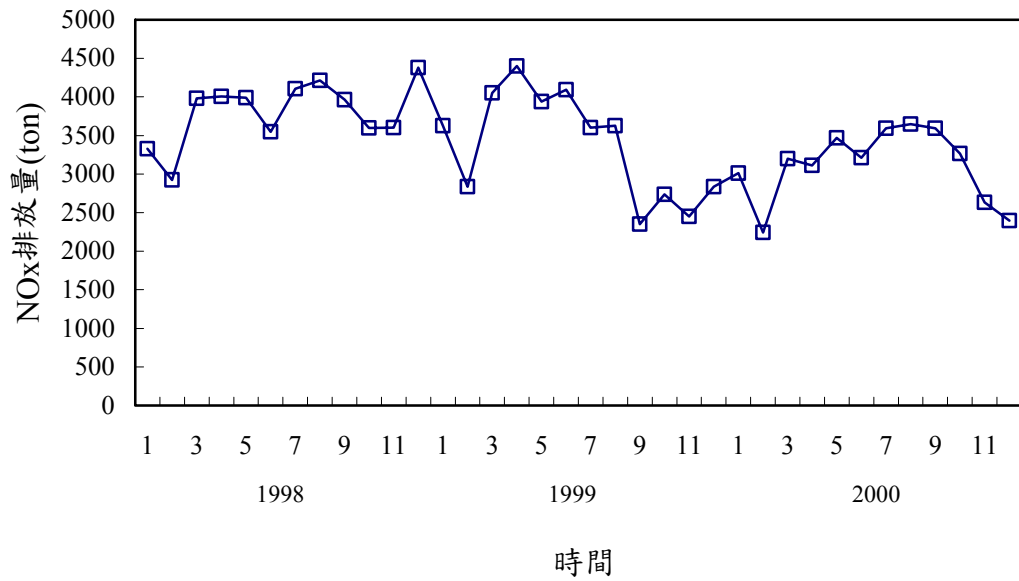


圖 5.2 1998 年至 2000 年台中電廠 NO_x 月排放量變化

第六章 中部地區懸浮微粒污染來源分析

在懸浮微粒污染來源分析上，係利用子計畫四 GTx 模式模擬 1998 年忠明測站 PM₁₀ 濃度之結果，探討中部都會區懸浮微粒之主要污染來源。表 6.1 為 1998 年忠明測站 PM₁₀ 污染來源全年的分析結果，經由整年模擬分析結果，其中 PM₁₀ 事件日共 25 天，在此 25 筆高污染事件日的模擬結果顯示，PM_{2.5} 微粒之污染來源以鋪面道路 27% 為最，其次則為交通污染源，其貢獻比例約為 19%。而 PM_{2.5-10} 微粒之污染來源則以鋪面道路的 36% 為最主要的污染源。此外，分析高污染時其 PM₁₀ 中硫酸鹽、硝酸鹽及銨鹽之污染來源發現，硫酸鹽微粒主要來自於台中電廠及通宵電廠的貢獻，其貢獻比例分別為 25% 及 21%，而硝酸鹽微粒主要之污染來源包括汽油車及柴油車，其貢獻比例共 41%，而銨鹽微粒之污染來源與硫酸鹽相似，其主要貢獻源為台中電廠及通宵電廠，其貢獻比例分別為 18% 及 16%。在 PM₁₀ 小於 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的非事件日中，其 PM_{2.5} 微粒之污染來源與事件日之分析結果相似，主要來自鋪面道路及交通污染源的貢獻，兩者 PM_{2.5} 微粒的貢獻共 47%，而 PM_{2.5-10} 微粒之污染來源則以鋪面道路的 36% 為最主。而非事件日 PM₁₀ 中硫酸鹽微粒之污染來源以通宵電廠為最，其貢獻比例為 16%，其次為台中電廠的 10%，而交通源亦佔了 8% 的貢獻量。而硝酸鹽微粒之污染來源主要以交通污染源為主，其中汽油車佔 22%，而柴油車則佔 19%。而銨鹽微粒之污染來源以通宵電廠的 13% 為最，其次則為柴油車及汽油車，其貢獻比例各佔 8%，再者則為台中電廠，其貢獻比例為 7%。然而，在事件日與非事件日分析結果上最大的差別，係在於硫酸鹽及銨鹽微粒之污染來源，由表中得知，當 PM₁₀ 濃度低於 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 時，硫酸鹽微粒來自於台中電廠及通宵電廠的貢獻共 26%，而銨鹽來自於兩者之貢獻則為 20%，當污染事件日發生時，硫酸鹽及銨鹽來自於台中電廠及通宵電廠的貢獻則提升至 46% 及 34%，顯示當 PM₁₀ 呈現高污染事件日時，台中電廠及通宵電廠對硫酸鹽及銨鹽微粒之貢獻更為明顯。

整體而言，由 GTx 模式模擬懸浮微粒污染來源之結果顯示，中部地區 PM_{2.5} 微粒之污染來源以鋪面道路及交通污染源為主，而 PM_{2.5-10} 則主要來自於鋪面道路的貢獻，PM₁₀ 中硫酸鹽及銨鹽微粒主要來自於台中電廠及通宵電廠的貢獻，而硝酸鹽微粒最主要的污染來源為汽油車及柴油車，兩者之貢獻比例共佔 41%。

表 6.1 1998 年全年忠明測站 PM₁₀ 污染來源分析結果

污染源	點 源					線 源			面 源			
	台中 電廠	通宵 電廠	台塑 石化	其他	合計	柴油車	汽油車	合計	鋪面 道路	未鋪面 道路	其他	合計
PM ₁₀ ≥ 150 µg/m ³ (N=25)												
PM _{2.5}	7 %	5 %	1 %	9 %	22 %	7 %	12 %	19 %	27 %	3 %	4 %	34 %
PM _{2.5-10}	1 %	1 %	< 1 %	4 %	6 %	3 %	5 %	8 %	36 %	4 %	36 %	76 %
Sulfate	25 %	21 %	3 %	23 %	72 %	4 %	3 %	7 %	0 %	0 %	4 %	4 %
Nitrate	6 %	9 %	3 %	17 %	35 %	19 %	22 %	41 %	0 %	0 %	4 %	4 %
Ammonium	18 %	16 %	3 %	20 %	57 %	8 %	8 %	16 %	0 %	0 %	4 %	4 %
PM ₁₀ < 150 µg/m ³ (N=331)												
PM _{2.5}	3 %	4 %	< 1 %	9 %	16 %	7 %	12 %	19 %	28 %	3 %	4 %	35 %
PM _{2.5-10}	< 1 %	1 %	< 1 %	4 %	5 %	3 %	5 %	8 %	36 %	4 %	36 %	76 %
Sulfate	10 %	16 %	3 %	29 %	58 %	4 %	3 %	7 %	0 %	0 %	4 %	4 %
Nitrate	3 %	8 %	3 %	19 %	33 %	19 %	22 %	41 %	0 %	0 %	4 %	4 %
Ammonium	7 %	13 %	2 %	23 %	45 %	8 %	8 %	16 %	0 %	0 %	4 %	4 %

第七章 懸浮微粒的兩次密集觀測

為了瞭解中部空品區大氣氣膠及氣體污染物之組成，本研究配合其他子計畫，分別於 8 月 10~26 日及 10 月 18~31 日共進行兩次密集觀測，PM_{2.5} 採樣儀器為環形擴散採樣器 (Annular denuder system, 簡稱 ADS) 每日採集日間 (8:00 pm ~ 8:00 am) 及夜間 (8:00 am ~ 8:00 pm) 的微粒樣本，分析 PM_{2.5} 氣膠中二次光化學產物 (SO₄⁻、NO₃⁻ 及 NH₄⁺) 的化學組成，並同時量測其氣體前趨物 (HNO₂、HNO₃、SO₂ 及 NH₃) 的濃度。第一次觀測地點設置於中興大學土木環工大樓頂樓，第二次則增加位於南投縣仁愛鄉的惠蓀林場測站，同時進行在中興大學及惠蓀林場 PM_{2.5} 的採樣。

7.1 採樣設備及 IC 分析

7.1.1 採樣設備

為了避免硝酸鹽和硫酸鹽採樣誤差，本研究利用環形擴散採樣器 (Annular denuder system, 簡稱 ADS) 採集大氣中 PM_{2.5}，採樣時程分成日、夜間兩階段，日間從早上 8 點至晚上 8 點，夜間則由晚上 8 點至隔日早上 8 點。環形擴散採樣器所使用的氣體吸附管為不鏽鋼材質的三道式氣體吸附管 (如圖 7.1 所示)，搭配一組 3 階鐵氟龍濾紙匣收集大氣氣膠，利用旋風集塵器採樣流量為 10 LPM 去除 PM_{2.5} 以上的微粒，氣體採樣管使用碳酸鈉吸附劑 (1% w/v Glycerol in methanol / water) 收集酸性的硝酸、亞硝酸、二氧化硫及氯化氫氣體，鹼性氣體氨氣是使用檸檬酸吸附劑 (1% W / V Citric acid in methanol)，濾紙匣第一層為鐵氟龍濾紙收集氣膠微粒，第二層為耐龍濾紙吸收自前端濾紙揮發出來的酸性氣體。採集的微粒樣品再利用離子層析儀 (IC, Ion chromatography, Dionex DX-100) 分析水溶性陰陽離子 (Cl⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺ 及 Ca²⁺) 濃度。

7.1.2 IC 分析

本計劃針對氣膠的水溶性陰陽離子濃度及大氣氣體污染物之濃度，則利用離子層析儀進行分析。離子層析儀內裝置陰、陽離子分離管柱各一。其中陰離子分離管為 AS4A-SC 型，陽離子分離管為 CS12 型。陰離子再生管為 ASRS-I 型、陽離子再生管為 CSRS-I 型。分析之水溶性陰、陽離子包括 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺。陰、陽離子之檢量線乃以水溶性陰、陽離子標準溶液依濃度由低至高之次序注射 5 個不同濃度，所得之波峰積分面積，再利用直線最小平方法求得直線之迴歸檢量線，其線性相關係數 R² 大於 0.995 始才用之。一般而言，進行陰離子分析之樣品分析值多半在 0.25~30 ppm，陽離子分析值則多半在 0.5~20 ppm 範圍內，若分析之某物種的濃度超出檢量線之內插範圍，不以外插求值，而以稀釋後再行注射分析。利用環型擴散採樣器所採集的樣品，其萃取分成兩部分，(1) 加入 5 ml 之去離子於採樣後的環形擴散採樣管內，均勻搖晃採樣管 3 分鐘，倒入乾淨之玻璃試管內，再加入 5 ml 之去離子水於玻璃試管內，均勻搖晃採樣管 3 分鐘，萃取液共有 10 ml。(2) 將鐵氟龍及耐龍濾紙置入乾

淨的分析瓶內，分別加入 10 ml 去離子水於石英濾紙樣品分析瓶及 10 ml 之 2.7 mM Na_2CO_3 + 0.3 mM NaHCO_3 混和溶液於耐龍濾紙樣品分析瓶。將此兩濾紙分析瓶置於超音波震盪器內 (Branson 5210 型) 震盪 90 分鐘，進行水溶性離子的萃取。萃取液倒入 10 ml 的注射針筒內加以過濾，注射筒前端加裝內附孔隙 0.2 μm 、直徑 20 mm 薄膜濾紙的針筒過濾器，過濾後之萃取液置入有蓋的試管，將試管緊密後，放入冰箱內存放，以避免水溶性離子揮發損失。此方法經添加標準品回收率試驗 (spike) 證實，各離子回收率均在 88% 至 104% 之間，顯示此自行發展的方法少有基質干擾且具有良好之回收率。

7.2 採樣地點

採樣地點之規劃選定台中都會區中興大學測站，其位於都會區之南方，附近重大的污染源主要為交通排放，包括測站旁的台三線、台中市九號縣道及測站西南方 1 公里處的台六十三線 (中投快速公路)，其中台三線為台中至大里的主要道路，其車流量約為 63000 輛/天，主要以汽、機車為主 (鄭等, 1998)。而台六十三線為台中至草屯南投的主要道路，以汽車為主要的行車型態，此交通源每年排放 SO_2 及 NO_x 分別為 1.5 及 27 公噸/公里。而採樣儀器之架設位置在中興大學土木環工大樓七樓頂，離地高度約為 20 公尺，環保署大里空氣品質監測站位於測站南方 2 公里處，其監測之空氣品質數據可供本測站分析氣膠之污染來源作為參考。

惠蓀林場採樣點位於惠蓀林場內竹賢樓旁的空地，海拔高度大約 750 公尺，旁邊有一座高山樹林，距林場大門入口約 6 公里，距渡假山莊約 110 尺，距林場道路約 30 公尺，平常週一至週五遊客及車輛皆稀疏，週六、日遊客及車輛較多。(圖 7.2)

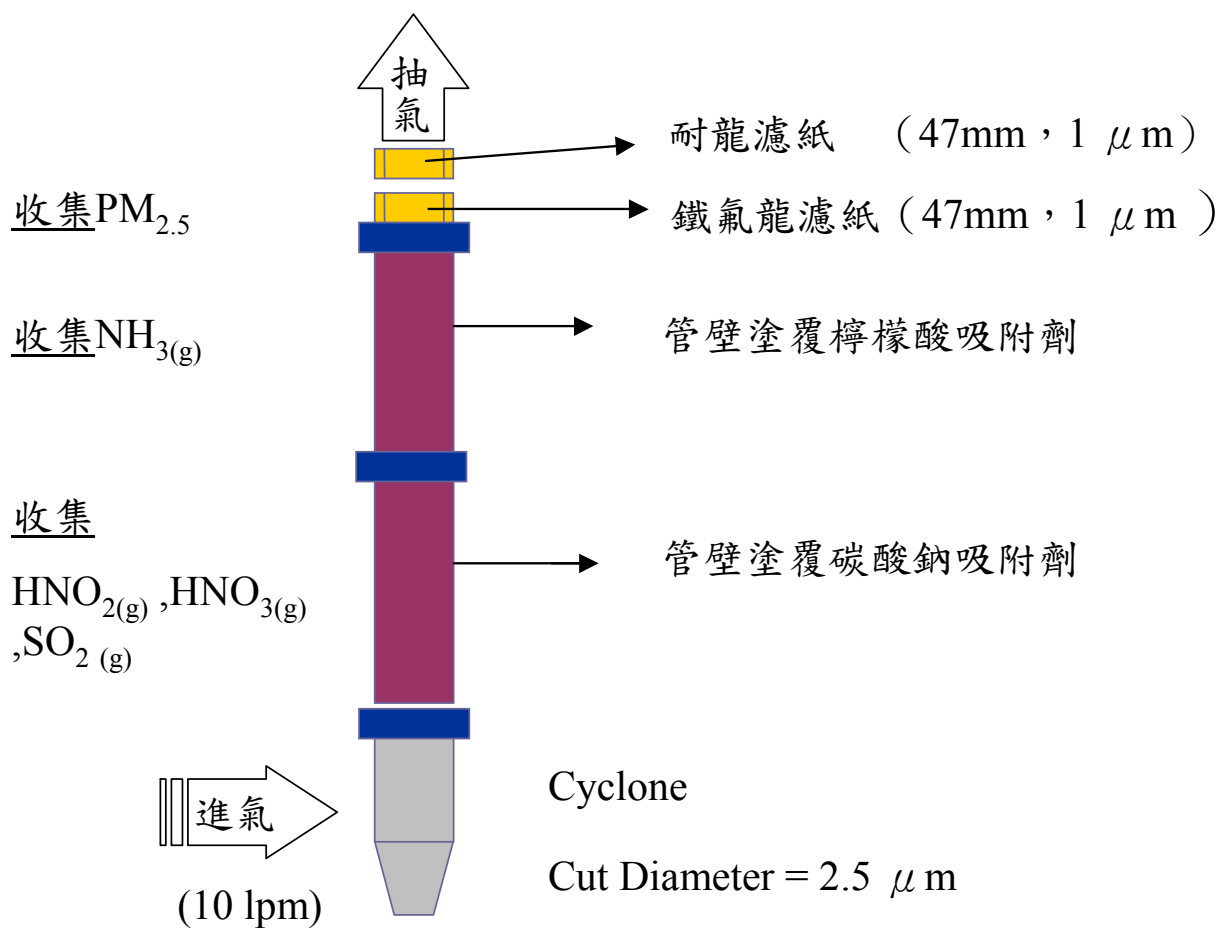


圖 7.1 環型擴散採樣器裝置

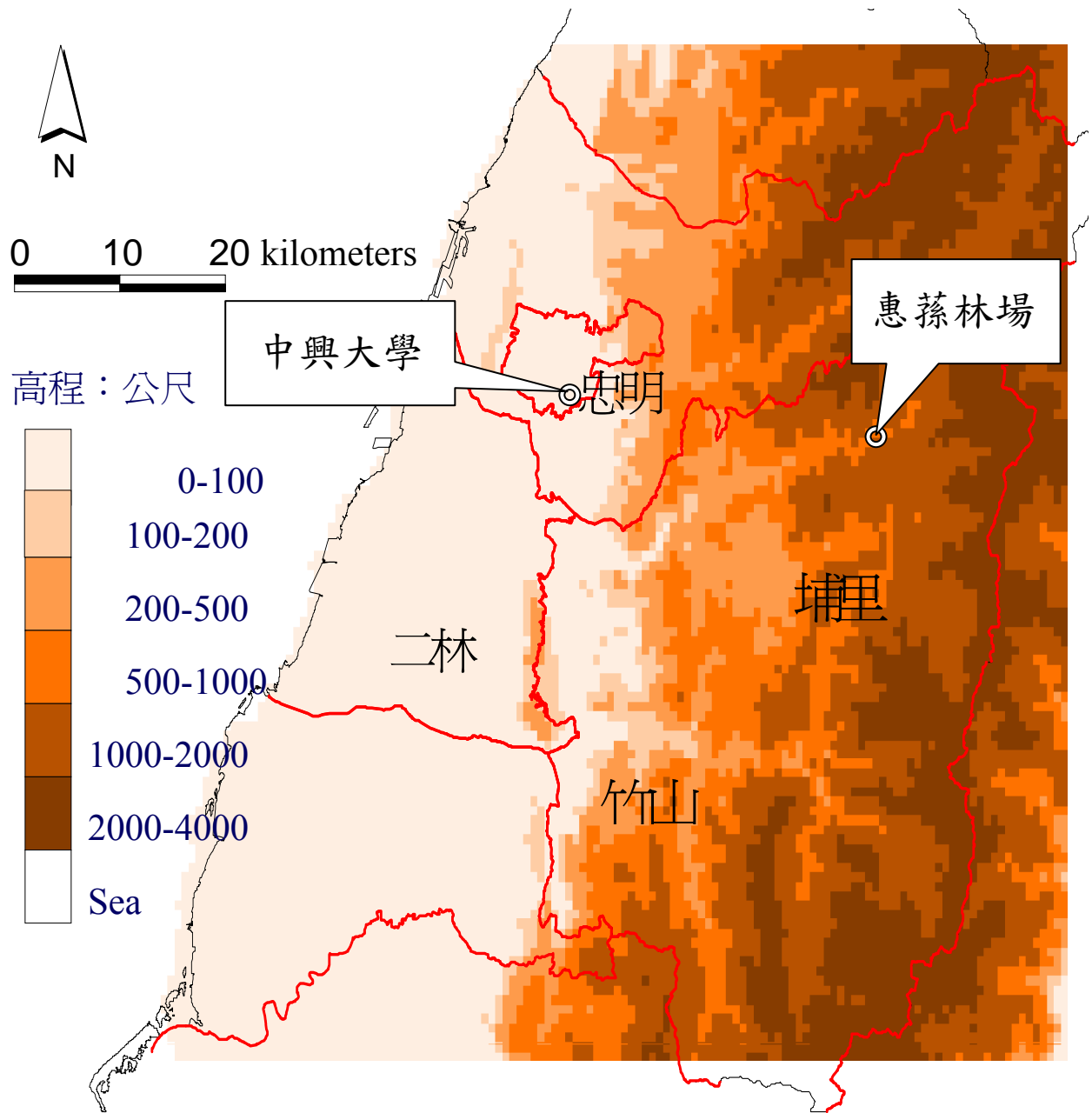


圖 7.2 中興大學與惠蓀林場採樣位置圖

7.3 兩次密集觀測結果

本研究分別於 8 月 10~26 日及 10 月 18~31 日共進行兩次密集觀測每日採集日間 (8:00 pm ~ 8:00 am) 及夜間 (8:00 am ~ 8:00 pm) 的微粒樣本，分析 PM_{2.5} 氣膠中二次光化學產物 (SO₄⁻、NO₃⁻及 NH₄⁺) 的化學組成，並同時量測其氣體前趨物 (HNO₂、HNO₃、SO₂及 NH₃) 的濃度。第一次觀測地點設置於中興大學土木環工大樓頂樓，第二次則增加惠蓀林場測站，同時進行在中興大學及惠蓀林場 PM_{2.5} 的採樣。採樣結果列於表 7.1、7.2 及 7.3。

7.3.1 第一次密集觀測 (8/10~8/26) PM_{2.5} 特性

八月份的 PM_{2.5}、SO₄⁻、NO₃⁻與 NH₄⁺ 微粒的濃度列於表 7.1，除了 8 月 14 日夜間 PM_{2.5} 濃度異常升高至 102.3 μg m⁻³，其餘 PM_{2.5} 濃度介於 18.1~76.3 μg m⁻³ 之間，採樣期間 PM_{2.5} 平均濃度為 42.8 ± 20 μg m⁻³，日間的平均濃度 (43.9 ± 17 μg m⁻³) 和夜間平均濃度 (41.4 ± 23 μg m⁻³) 尚無明顯差異。在 8 月 14 日夜間這一筆濃度異常高值，PM_{2.5} 成份主要以硝酸鹽及銨鹽增加量最多，由環保署大里監測站之監測數據顯示當晚的 NO₂、CO、濕度皆有高值的出現，且風速低及 HNO₃ 與 HNO₂ 濃度均為當月採樣夜間最高值，故推測本地的交通污染為主要的影響因子，且因風速低、高濕度使污染物擴散不易，造成硝酸銨易大量生成使當晚有高污染的產生。由圖 7.3 所示 PM_{2.5} 氣膠成分以硫酸鹽、硝酸鹽及銨鹽含量居多，共佔了 PM_{2.5} 質量濃度的 48% 以上，硫酸鹽、硝酸鹽及銨鹽其平均濃度分別為 9.5 ± 5.1、6.9 ± 6.6 及 5.4 ± 3.3 μg m⁻³，其佔 PM_{2.5} 的質量比例分別為 21.7 ± 6.2%、14.6 ± 6.7% 及 12.3 ± 3.1%。SO₄⁻、NO₃⁻與 NH₄⁺ 的相關性分析，SO₄⁻及 NH₄⁺ 兩者相關係數高達 0.92，NO₃⁻及 NH₄⁺ 兩者相關係數亦達 0.88 顯示在台中地區夏季 PM_{2.5} 中約有一半為硫酸銨與硝酸銨。

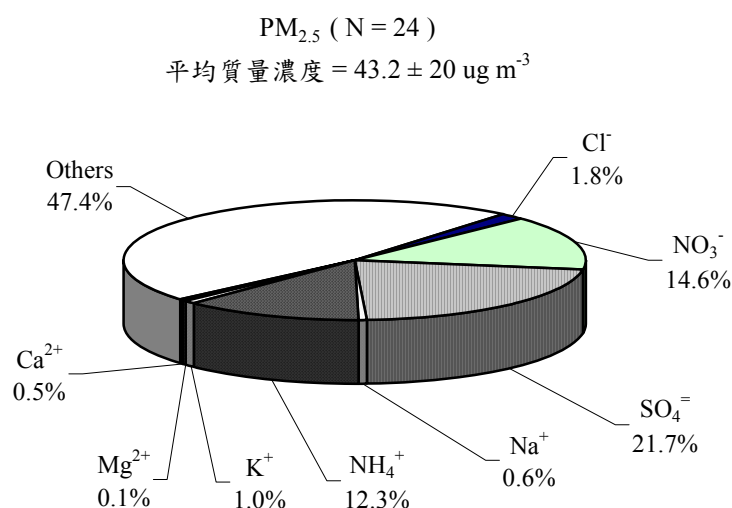


圖 7.3 八月份中興測站 PM_{2.5} 的化學組成百分比圖

7.3.2 第二次密集觀測 (10/18~10/31) PM_{2.5} 特性

十月份中興大學的 PM_{2.5}、SO₄⁻、NO₃⁻與 NH₄⁺微粒的濃度列於表 7.2，PM_{2.5} 濃度介於 9.4~74.1 μg m⁻³ 之間，採樣期間 PM_{2.5} 平均濃度為 37.1 ± 18.3 μg m⁻³。由圖 7.4 所示 PM_{2.5} 氣膠成分以硫酸鹽、硝酸鹽及銨鹽含量居多，共佔了 PM_{2.5} 質量濃度的 40%，硫酸鹽、硝酸鹽及銨鹽其平均濃度分別為 6.5±3.6、4.2±2.6 及 3.8±1.8 μg m⁻³，其佔 PM_{2.5} 的質量比例分別為 18.0 ± 4.3%、11.2 ± 4.1% 及 10.5 ± 2.5%。SO₄⁻、NO₃⁻與 NH₄⁺的相關性分析，SO₄⁻及 NH₄⁺兩者相關係數高達 0.90，NO₃⁻及 NH₄⁺兩者相關係數亦達 0.83 顯示在十月份的採樣期間中興大學 PM_{2.5} 中約有一半為硫酸銨與硝酸銨。

綜合中興大學 8 月及 10 月份 PM_{2.5} 特性來看，兩次採樣期間於 10 月份 PM_{2.5} 濃度 (37.1 μg m⁻³) 略低於 8 月份 (42.8 μg m⁻³)，且除了 8/14 夜間 PM_{2.5} 濃度有異常高值外，採樣期間 PM_{2.5} 濃度大多在 50 μg m⁻³ 以下，空氣品質呈現良好狀態。在 PM_{2.5} 組成方面，8 月及 10 月份採樣期間 PM_{2.5} 組成均以硫酸鹽、硝酸鹽及銨鹽為主要組成，佔了 PM_{2.5} 的 40% 以上，由相關性分析可推測中興大學 PM_{2.5} 主要以硫酸銨與硝酸銨為主。

7.3.3 酸性氣膠與 O_{3max} 之關係

由圖 7.5~7.8 顯示 PM_{2.5} 及二次氣膠 NO₃⁻、SO₄⁻及 NH₄⁺與 O_{3max} 的相關係數 (R) 分別為 0.65、0.56、0.52 及 0.59，呈現中度正相關的趨勢。而 O_{3max} 為光化反應的指標性產物，就中興大學 8 月及 10 月硫酸銨與硝酸銨物種與 O_{3max} 呈現中度的線性關係，顯示光化反應對中部地區有一定程度的影響。

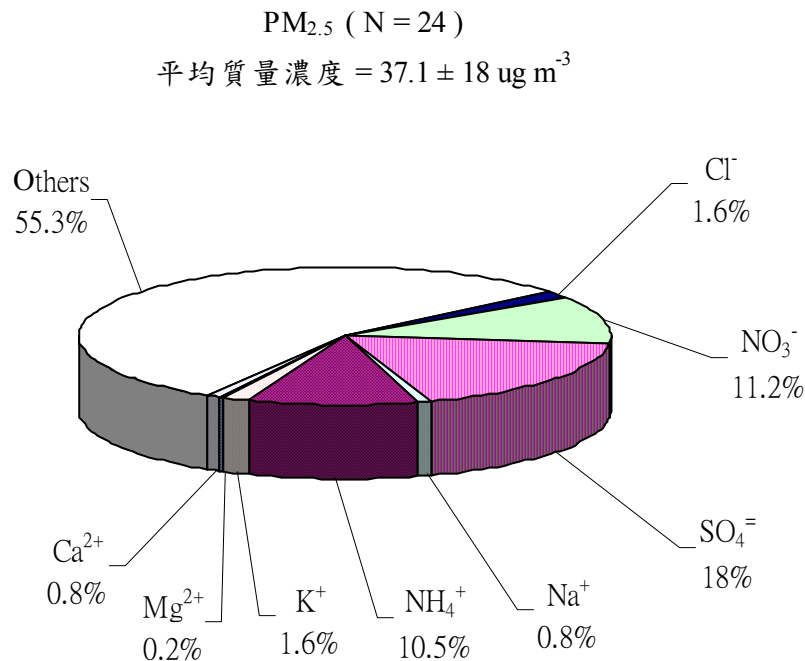


圖 7.4 八月份中興測站 PM_{2.5} 的化學組成百分比圖

表 7.1 八月份密集觀測期間中興大學氣狀污染物、粒狀污染物濃度及空氣品質資料

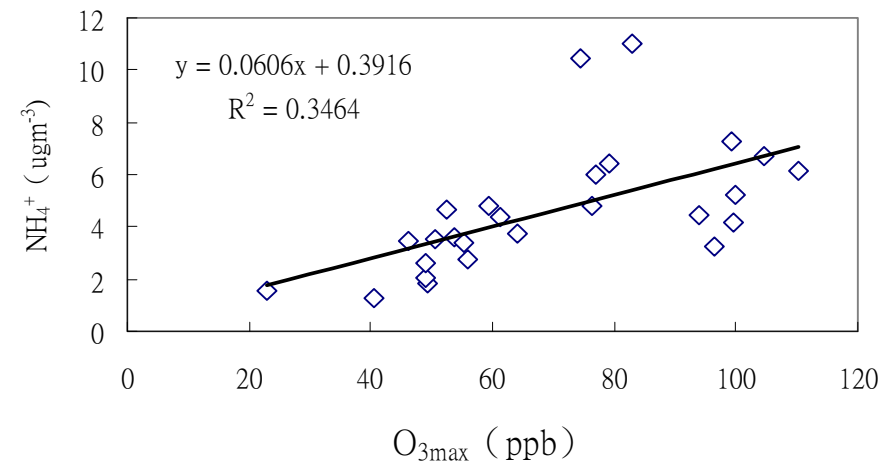
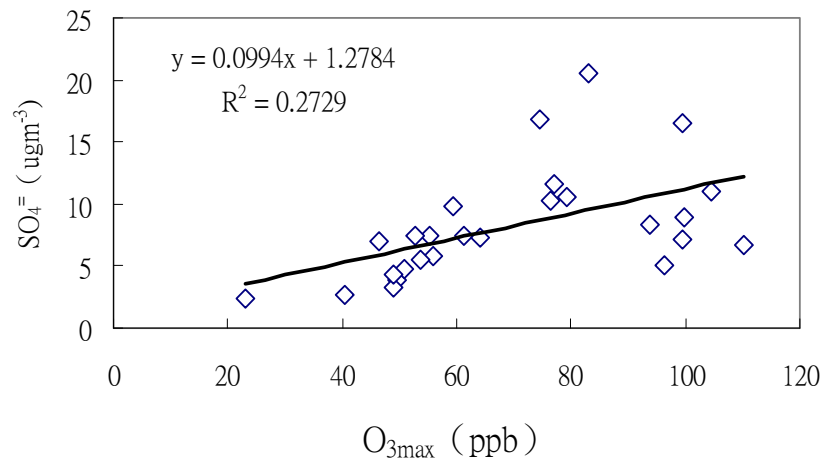
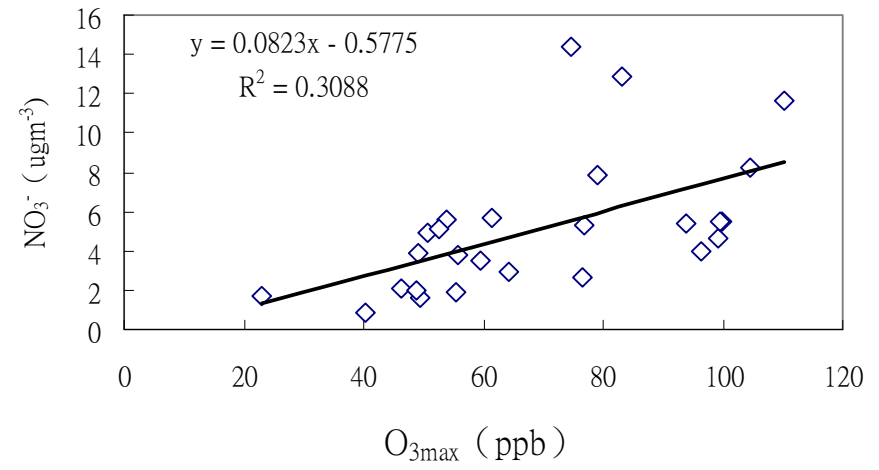
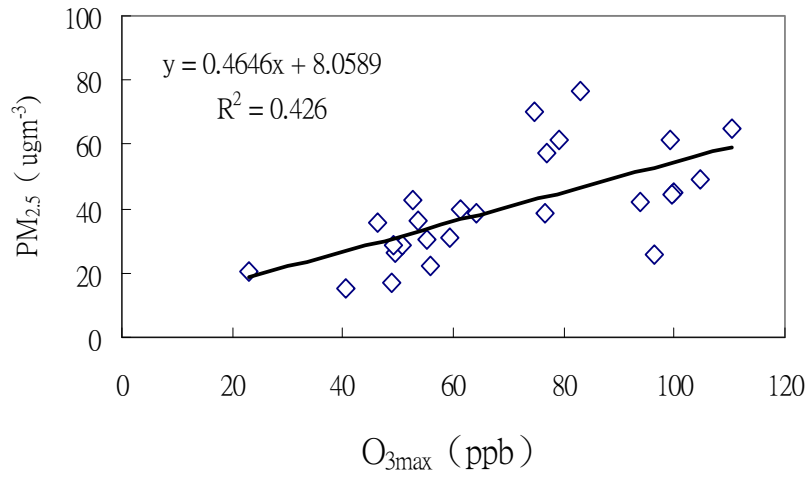
日期	HNO ₂ (μgm^{-3})	HNO ₃ (μgm^{-3})	NH ₃ (μgm^{-3})	PM _{2.5} (μgm^{-3})	NO ₃ ⁻ (μgm^{-3})	SO ₄ ⁼ (μgm^{-3})	NH ₄ ⁺ (μgm^{-3})	O _{3max} (ppb)	SO ₂ (ppb)	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	NOx (ppb)	CO (ppm)	溫度 (°C)	濕度 (%)	WS (ms ⁻¹)	NR
8/10 日	0.7	1.4	14.1	22.0	3.8	5.8	2.8	55.9	1.4	2.0	14.6	16.6	0.5	30.3	71.6	1.9	0.9
8/11 日	0.7	1.4	13.5	39.6	5.7	7.5	4.4	61.3	0.5	2.1	15.4	17.6	0.5	30.5	69.9	2.2	1.0
8/11 夜	2.1	0.6	15.3	18.1	1.7	2.7	1.3	18.5	0.3	3.6	13.1	16.7	0.5	27.4	81.6	1.0	0.9
8/12 日	1.2	3.2	9.2	36.0	5.6	5.5	3.6	53.7	3.8	4.2	27.1	31.3	0.6	31.9	64.6	2.5	1.0
8/12 夜	1.4	0.4	13.0	20.3	2.6	4.1	2.2	21.8	0.9	3.2	13.7	16.9	0.7	28.3	77.7	1.0	1.0
8/13 日	0.6	3.9	9.8	42.3	5.4	8.3	4.4	93.8	0.9	1.7	21.2	22.8	0.8	32.1	61.0	2.4	0.9
8/13 夜	2.8	1.4	14.0	48.7	11.3	8.7	6.5	34.2	0.5	1.1	15.6	16.7	0.6	28.5	80.4	0.8	1.0
8/14 日	1.0	6.2	11.1	61.5	4.7	17.0	7.3	99.3	0.3	0.4	20.7	21.1	0.6	32.0	65.5	2.1	1.0
8/14 夜	3.6	2.0	14.2	102.3	31.1	17.3	13.9	28.9	0.5	1.4	20.2	21.6	0.8	29.0	81.2	0.7	0.9
8/15 日	1.5	8.9	9.2	70.3	14.4	17.6	10.4	74.6	2.8	2.7	30.1	32.8	0.6	32.1	64.8	2.5	1.0
8/15 夜	2.6	1.5	10.8	36.0	4.3	9.6	5.0	35.6	1.5	1.5	15.6	17.1	0.6	28.1	76.3	1.0	1.0
8/16 日	1.0	9.2	10.1	48.9	8.3	11.0	6.7	104.6	1.7	0.8	20.1	20.9	0.6	32.3	62.6	2.1	1.0
8/16 夜	3.0	1.4	15.5	45.4	8.8	13.3	7.4	25.7	0.8	1.9	16.6	18.6	0.5	28.7	77.3	0.9	1.0
8/18 日	0.9	8.5	10.4	76.3	12.9	21.2	11.0	83.0	0.9	0.4	11.4	11.8	0.4	31.8	64.0	2.4	1.0
8/19 夜	3.4	0.8	15.3	49.0	9.9	9.5	6.9	31.8	0.8	1.5	19.0	20.5	0.5	29.0	80.9	0.9	1.1
8/20 日	0.7	7.6	8.6	30.8	3.5	9.8	4.8	59.4	2.6	4.5	27.6	32.0	0.6	32.8	59.9	2.5	1.0
8/20 夜	3.5	1.2	13.2	49.8	11.5	12.8	8.5	20.0	0.2	1.4	16.1	17.5	0.6	28.8	82.0	1.0	1.1
8/24 日	0.8	2.0	11.2	38.4	2.5	10.3	4.7	76.5	3.6	3.4	13.9	17.3	0.4	32.0	59.7	2.4	1.0
8/24 夜	1.6	0.7	14.2	21.7	1.6	7.1	3.2	17.9	1.5	4.2	10.0	14.2	0.3	28.3	78.0	1.5	1.0
8/25 日	0.4	2.1	11.8	35.6	1.9	6.9	3.4	46.3	1.5	2.2	10.9	13.1	0.4	32.0	62.0	2.4	1.1
8/25 夜	1.8	1.1	14.5	37.0	4.2	6.5	3.8	24.6	2.5	4.8	14.9	19.7	0.4	28.6	76.4	1.3	1.1
8/26 日	0.9	2.9	9.5	26.1	1.5	3.9	1.7	49.4	3.9	5.9	17.3	23.3	0.4	31.8	60.6	2.2	1.0
8/26 夜	3.2	0.6	17.5	28.4	1.4	2.4	1.2	18.8	9.1	10.8	19.1	29.9	0.5	28.2	78.3	1.1	1.0
AVG	1.7	3.0	12.4	42.8	6.9	9.5	5.4	49.4	1.8	2.9	17.6	20.4	0.5	30.2	71.1	1.7	1.0
STD	1.1	2.9	2.5	20.0	6.6	5.1	3.3	27.9	2.0	2.3	5.3	5.9	0.1	1.8	8.4	0.7	0.1

表 7.2 十月份密集觀測期間中興大學氣狀污染物、粒狀污染物濃度及空品資料

日期	HNO ₂ (μgm^{-3})	HNO ₃ (μgm^{-3})	NH ₃ (μgm^{-3})	PM _{2.5} (μgm^{-3})	NO ₃ ⁻ (μgm^{-3})	SO ₄ ⁼ (μgm^{-3})	NH ₄ ⁺ (μgm^{-3})	O _{3max} (ppb)	SO ₂ (ppb)	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	NOx (ppb)	CO (ppm)	溫度 (°C)	濕度 (%)	WS (ms ⁻¹)	NR
10/18 日	1.3	5.4	5.7	57.2	5.3	11.6	6.0	76.9	5.1	28.3	28.3	30.3	0.7	29.2	63.3	1.9	1.0
10/19 日	2.5	3.6	5.8	38.8	2.9	7.3	3.7	64.1	2.2	28.0	28.0	38.0	0.7	28.1	68.8	2.1	1.1
10/19 夜	7.3	0.6	10.5	28.9	2.6	5.6	3.1	15.7	3.7	30.0	30.0	62.3	1.0	24.4	80.5	0.6	1.1
10/20 日	1.1	6.7	6.7	44.9	5.5	8.9	5.2	99.9	4.1	30.1	30.1	31.8	0.7	29.0	62.7	1.7	1.1
10/21 日	1.9	1.7	5.1	15.2	0.8	2.7	1.3	40.4	1.8	25.5	25.5	27.9	0.8	25.4	70.9	3.0	1.0
10/21 夜	3.7	0.5	6.7	15.9	1.2	1.9	0.9	5.8	1.9	26.1	26.1	34.3	0.8	23.3	78.7	1.0	0.8
10/22 日	3.8	0.7	6.4	20.2	1.7	2.4	1.5	23.0	2.3	33.9	33.9	53.6	1.2	23.9	79.8	1.6	1.1
10/23 日	3.1	1.3	6.5	28.9	4.9	4.8	3.6	50.7	2.6	37.9	37.9	51.9	1.2	24.8	76.7	2.5	1.1
10/23 夜	2.6	0.3	4.1	9.4	2.1	2.7	1.8	8.7	1.4	23.8	23.8	26.0	0.6	22.3	81.4	1.5	1.1
10/24 日	2.3	1.9	4.5	17.2	2.0	3.3	2.1	48.9	2.3	29.4	29.4	35.7	0.9	25.3	71.6	2.2	1.1
10/25 日	3.3	4.5	6.5	64.6	11.6	6.8	6.2	110.3	4.0	8.7	41.7	50.4	1.3	27.5	69.4	1.7	1.0
10/25 夜	8.0	0.5	8.2	37.7	3.4	5.6	3.4	17.1	3.2	30.4	31.9	62.3	1.2	23.3	83.0	1.3	1.1
10/26 日	1.6	2.5	4.3	30.3	1.9	7.5	3.4	55.3	1.8	1.3	22.3	23.6	0.7	26.0	61.9	3.0	1.0
10/26 夜	3.5	0.5	5.0	72.0	5.6	18.4	7.7	24.2	2.2	2.5	27.9	30.4	0.9	21.7	73.7	1.4	0.9
10/27 日	2.6	2.6	5.5	61.1	7.9	10.6	6.4	79.2	2.0	6.5	33.8	40.3	1.0	24.5	65.1	1.5	1.0
10/27 夜	5.8	0.6	7.8	45.6	3.2	8.0	4.1	9.0	2.5	19.7	34.1	53.8	1.0	22.2	72.9	1.3	1.1
10/28 日	3.0	2.6	5.4	42.4	5.2	7.4	4.6	52.6	3.4	4.3	37.8	42.1	1.0	25.3	67.4	2.1	1.1
10/28 夜	11.0	1.1	9.3	74.1	9.7	9.0	6.7	20.7	2.9	19.9	39.3	59.2	1.4	22.8	83.3	0.4	1.1
10/29 日	1.3	5.5	4.8	25.8	4.0	5.0	3.2	96.4	2.2	1.4	30.7	32.1	0.9	27.4	67.4	2.5	1.1
10/29 夜	3.2	0.7	5.3	27.0	3.4	5.4	3.2	21.0	1.4	4.4	20.7	25.1	0.7	23.3	85.7	1.1	1.1
10/30 日	1.7	5.5	5.3	44.4	5.4	7.1	4.2	99.6	2.4	2.4	31.5	33.9	0.9	27.7	71.2	2.3	1.0
10/30 夜	6.4	0.6	7.3	40.1	4.3	7.4	4.3	23.1	2.0	14.1	26.7	40.8	1.1	24.0	86.6	1.1	1.1
10/31 日	2.2	4.0	6.2	28.6	3.9	4.3	2.6	49.0	2.2	8.1	27.0	35.1	1.0	28.2	68.7	2.3	1.0
10/31 夜	4.2	0.6	5.4	18.9	1.7	3.3	1.9	5.1	2.0	9.4	24.1	33.5	0.8	23.7	80.3	1.9	1.1
AVG	3.6	2.3	6.2	37.1	4.2	6.5	3.8	45.7	2.6	17.8	30.1	39.8	0.9	25.1	73.8	1.8	1.0
STD	2.4	2.0	1.6	18.3	2.6	3.6	1.8	33.4	0.9	12.2	5.5	12.0	0.2	2.3	7.6	0.7	0.1

表 7.3 十月份密集觀測期間惠蓀林場氣狀污染物、粒狀污染物濃度及空品資料

日期	HNO ₂ (ug/m ³)	HNO ₃ (ug/m ³)	NH ₃ (ug/m ³)	PM _{2.5} (ug/m ³)	NO ₃ ⁻ (ug/m ³)	SO ₄ ⁼ (ug/m ³)	NH ₄ ⁺ (ug/m ³)	O _{3max} (ppb)	SO ₂ (ppb)	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	NOx (ppb)	CO (ppm)	NR
10/19(日)	0.4	0.9	3.2	47.3	0.1	17.0	5.3	168.2	1.1	2.0	8.7	10.7	0.4	0.8
10/19(夜)	0.3	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	93.1	1.1	1.7	7.2	8.8	0.4	
10/20(日)	0.5	0.9	2.3	30.4	1.9	8.5	3.8	103.7		1.8	8.7	10.5	0.5	1.0
10/20(夜)	0.7	1.0	1.4	36.9	6.9	8.6	5.4	ND		ND	ND	ND	ND	1.0
10/21(日)	0.3	0.7	1.9	18.6	1.1	5.0	2.5	101.4	1.1	1.9	6.0	7.9	0.4	1.1
10/21(夜)	0.2	0.1	0.7	ND	ND	ND	ND	45.1	1.1	2.2	4.7	6.9	0.3	
10/22(夜)	0.2	0.2	1.1	ND	ND	ND	ND	53.3	1.5	1.9	3.9	5.8	0.4	
10/23(日)	0.3	0.7	ND	36.8	3.8	11.7	5.4	79.6	1.5	1.7	6.4	8.2	0.6	1.0
10/23(夜)	ND	ND	1.3	17.4	0.4	5.5	2.6	42.8	0.7	2.1	4.4	6.4	0.5	1.2
10/24(日)	0.4	1.5	1.6	31.9	3.1	8.9	4.3	93.1	1.1	2.2	6.6	8.7	0.6	1.0
10/25(日)	0.2	1.0	1.5	25.1	1.1	6.1	2.8	104.4	1.1	1.8	5.9	7.8	0.6	1.1
10/25(夜)	0.1	0.2	0.8	19.2	0.3	5.1	2.3	43.6	1.9	1.9	4.5	6.3	0.6	1.2
10/26(日)	0.3	0.9	2.0	27.8	1.6	5.5	2.8	152.5	1.1	1.6	5.9	7.5	0.6	1.1
10/26(夜)	0.2	0.3	1.0	20.5	0.4	6.0	2.5	39.8	1.7	2.1	4.0	6.1	0.5	1.1
10/27(日)	0.4	0.5	1.8	37.4	3.2	11.7	5.3	59.3	2.2	1.7	7.3	9.1	0.7	1.0
10/28(日)	ND	ND	ND	30.6	0.5	3.0	1.3	110.4	1.5	2.0	5.9	7.9	0.7	1.1
10/28(夜)	0.4	0.6	1.8	15.2	0.3	3.8	1.7	30.8	2.2	1.9	4.7	6.5	0.6	1.1
10/29(日)	0.2	0.2	0.8	ND	ND	ND	ND	120.9	2.0	2.1	7.6	9.7	0.7	
10/29(夜)	0.5	0.9	1.7	8.3	0.2	2.1	1.0	44.3	1.9	2.1	5.5	7.5	0.6	1.2
10/30(日)	0.4	1.2	1.8	24.4	0.3	5.3	ND	108.2	1.7	2.0	6.5	8.5	0.7	
10/30(夜)	0.3	0.4	0.9	31.3	0.4	6.1	2.6	38.3	2.2	1.6	4.1	5.8	0.5	1.1
10/31(日)	0.5	0.8	2.3	21.2	1.4	4.6	2.1	136.7	1.7	2.0	5.4	7.4	0.5	1.0
AVG	0.3	0.6	1.6	26.7	1.5	6.9	3.2	84.3	1.5	1.9	5.9	7.8	0.5	1.1
STD	0.1	0.4	0.6	9.6	1.8	3.6	1.5	40.8	0.4	0.2	1.4	1.4	0.1	0.1



7.3.4 HNO₃、HNO₂ 及 NH₃ 氣體濃度

在 8 月份採樣期間 HNO₃、HNO₂ 及 NH₃ 濃度分別為 3.0、1.7 及 12.4 μgm⁻³ 而 10 月份採樣期間其濃度依序為 2.3、3.6 及 6.2 μgm⁻³(表 7.4)。

由兩次的採樣結果可發現 HNO₃ 及 NH₃ 於日照強烈及溫度較高的 8 月份其濃度分別高於 10 月份濃度的 1.3 倍及 2 倍，這主要是因為在氣溫高時，大氣中的 NH₄NO₃ 易揮發成 HNO₃ 及 NH₃ 且 HNO₃ 於大氣中的來源主要是由 NO₂ 與光氫基反應生成。因此在日照強烈下 HNO₃ 會大量生成故在夏季 HNO₃ 及 NH₃ 濃度較高。而 HNO₂ 於 10 月份的濃度為 8 月份的 2.1 倍推測為 HNO₂ 易因光照分解且 10 月份 HNO₂ 前趨物 NO_x 濃度 (39.8ppb) 較 8 月份 (20.4ppb) 高出 2 倍，因此 HNO₂ 濃度於 10 月份較高。

在氣狀污染物日夜變化方面，HNO₃ 及 HNO₂ 呈現明顯的日夜變化(圖 7.9，表 7.4)，HNO₃ 日間平均濃度 (4.1 μgm⁻³) 為夜間 (0.9 μgm⁻³) 的 4.6 倍其走勢呈現日高夜低的趨勢，其高值出現於 8 月份的日間，且於 8 月份 HNO₃ 平均濃度(3.0 μgm⁻³)高於 HNO₂(1.7μgm⁻³)。HNO₂ 夜間平均濃度(4.0 μgm⁻³)為日間(1.6μgm⁻³)的 2.5 倍其走勢與 HNO₃ 相反呈現日低夜高的現象，且於 8 月份日間 HNO₂ 濃度皆小於 1μgm⁻³ 來看，HNO₂ 在日照強烈下光解相當迅速，HNO₂ 其高值出現於秋季的夜間，且於 10 月份 HNO₂ 平均濃度 (3.6 μgm⁻³) 高於 HNO₃ (2.3μgm⁻³)。由 HNO₃ 及 HNO₂ 日夜濃度變化差異如此大，可推測此兩種物種於大氣的生命期短，約為半天。

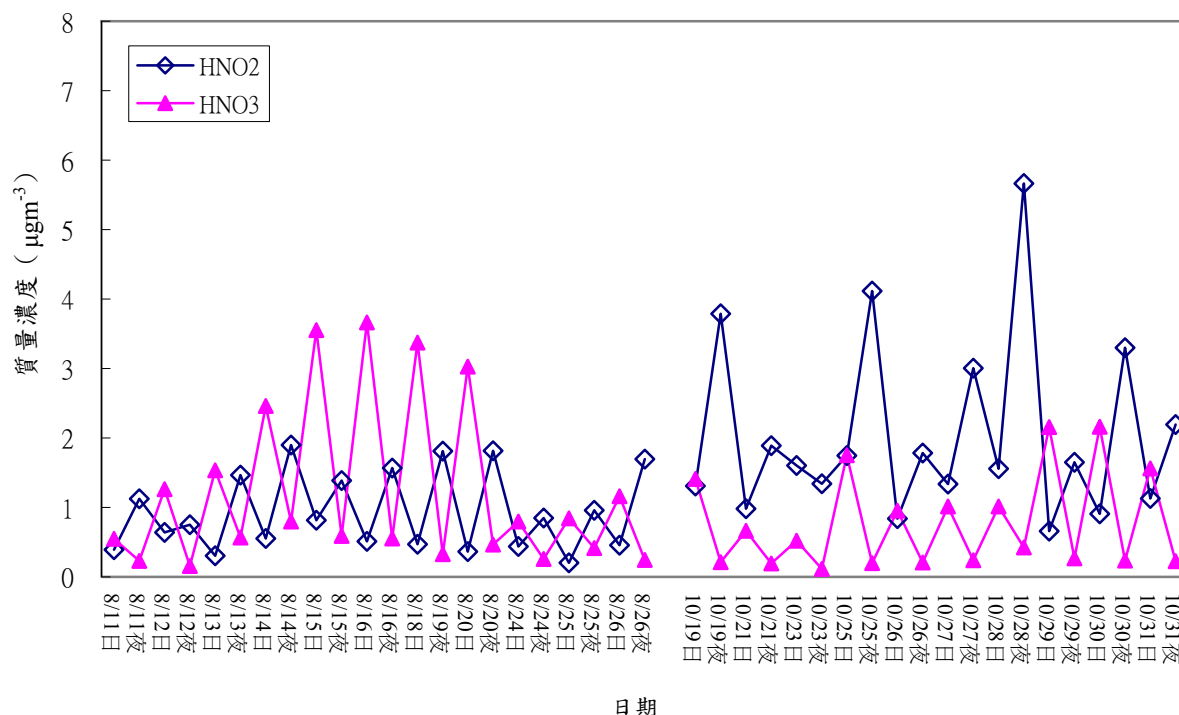


圖 7.9 中興大學 8 月份及 10 月份密集觀測期間 HNO₂ 與 HNO₃ 濃度變化圖

表 7.4 兩次密集觀測期間物種濃度比較表

	中興大學(8月)	中興大學(10月)	惠蓀林場(10月)	中興(10月)/惠蓀(10月)
PM _{2.5} (ugm ⁻³)	42.8	37.1	26.7	1.4
NO ₃ ⁻ (ugm ⁻³)	6.9(14.6%)	4.2(12.0%)	1.5(4.2%)	2.8
SO ₄ ⁼ (ugm ⁻³)	9.5(21.7%)	6.5(18.6%)	6.9(25.4%)	1.0
NH ₄ ⁺ (ugm ⁻³)	5.4(12.3%)	3.8(10.8%)	3.2(11.6%)	1.2
HNO ₂ (ugm ⁻³)	1.7	3.6	0.3	12.0
HNO ₂ (日間)	0.9	2.3	0.3	7.7
HNO ₂ (夜間)	2.6	5.6	0.3	18.7
HNO ₃ (ugm ⁻³)	3.0	2.3	0.6	3.8
HNO ₃ (日間)	4.8	3.5	0.8	4.4
HNO ₃ (夜間)	1.1	0.6	0.4	1.5
NH ₃ (ugm ⁻³)	12.4	6.2	1.6	4.1
NOx(ppb)	20.4	39.8	7.8	5.1
SO ₂ (ppb)	1.8	2.6	1.5	1.7
CO(ppm)	0.5	0.9	0.5	1.8
NR 值	1.0	1.1	1.1	1.0

註：1.中興大學 NOx、SO₂及 CO 之空品數據為環保署大里空品監測站之數據

2.惠蓀林場 NOx、SO₂及 CO 之空品數據為子計畫四之實驗數據

3.NR 值 =
$$\frac{NH_4^+(ueq)}{nss - SO_4^{2-}(ueq) + NO_3^-(ueq)}$$

7.3.4 十月份惠蓀林場與中興大學實驗觀測比較

惠蓀林場於 10 月份採樣期間 $PM_{2.5}$ 濃度為 $26.7 \pm 9.6 \mu g m^{-3}$ ，其成分仍以硫酸鹽、硝酸鹽及銨鹽含量居多，約佔 $PM_{2.5}$ 質量濃度的 41%，硫酸鹽、硝酸鹽及銨鹽其平均濃度分別為 6.9 ± 3.6 、 1.5 ± 1.8 及 $3.2 \pm 1.5 \mu g m^{-3}$ ，其佔 $PM_{2.5}$ 的質量比例分別為 $25.4 \pm 6.2\%$ 、 $4.2 \pm 3.3\%$ 及 $11.6 \pm 2.6\%$ (表 7.4)。

惠蓀林場與中興大學兩地差異在粒狀物方面中興大學 $PM_{2.5}$ 平均濃度為 $37.1 \mu g m^{-3}$ ，較惠蓀林場的 $26.7 \mu g m^{-3}$ 高出了 1.4 倍，而在兩地 $PM_{2.5}$ 化學組成部分以硝酸鹽差異最大，中興大學硝酸鹽濃度介於 $0.8 \sim 11.6 \mu g m^{-3}$ ，平均濃度為 $4.2 \mu g m^{-3}$ ，而惠蓀林場硝酸鹽濃度介於 $0.1 \sim 6.9 \mu g m^{-3}$ ，平均濃度為 $1.5 \mu g m^{-3}$ ，在 18 組有效數據內只有 4 筆數據濃度超過 $2 \mu g m^{-3}$ ，中興大學硝酸鹽平均濃度約為惠蓀林場的 3 倍高，由於惠蓀林場平日車輛稀少， NO_x 與 CO 平均濃度(7.8ppb 及 0.5ppm)明顯低於台中都會區(39.8ppb 及 0.9ppm)，因此此地所採集的硝酸鹽可以當作大氣中硝酸鹽的背景濃度(表 7.4)。

在硫酸鹽及銨鹽的部分兩地的差異性並不大，中興大學硫酸鹽濃度($6.5 \mu g m^{-3}$)與惠蓀林場($6.9 \mu g m^{-3}$)相距不大，但就其佔 $PM_{2.5}$ 比例來看惠蓀林場(25.4%)為中興大學(18.6%)的 1.4 倍，且就 $PM_{2.5}$ 之 NR 值皆在 1 左右來看，顯示雖然惠蓀林場硝酸鹽濃度偏低但相對之下卻有較多的硫酸鹽微粒與銨鹽結合(表 7.4)。

在氣狀污染物(HNO_2 、 HNO_3 及 NH_3) 方面中興大學濃度較惠蓀林場明顯的偏高其中以 HNO_2 差異性最大中興大學($3.6 \mu g/m^3$)為惠蓀林場($0.3 \mu g/m^3$)的 12 倍，其次為 NH_3 兩地相差了 4.1 倍，而 HNO_3 中興大學($2.3 \mu g/m^3$)為惠蓀林場($0.6 \mu g/m^3$)的 3.8 倍，其中在惠蓀林場 HNO_2 與 HNO_3 的濃度均在 $1 \mu g/m^3$ 以下，推測為在惠蓀林場 HNO_2 與 HNO_3 前趨物氮氧化物濃度(7.8ppb)較中興大學(39.8ppb)明顯偏低之故(表 7.4)。

於惠蓀林場採樣期間 HNO_3 平均濃度($0.6 \mu g/m^3$)為 HNO_2 ($0.3 \mu g/m^3$) 的 2 倍，由圖 7.10 顯示 HNO_2 其日夜走勢與 HNO_3 一致均呈現日高夜低的現象，由文獻指出當大氣中 NO_2 濃度小於 10ppb 時， HNO_2 易溶入氣膠中，而由圖 7.11 可發現 HNO_2 與氣膠中的 NO_2^- 呈現相反的走勢， HNO_2 確有溶入氣膠的現象且於夜間較明顯，因此造成 HNO_2 呈現日高夜低的走勢。

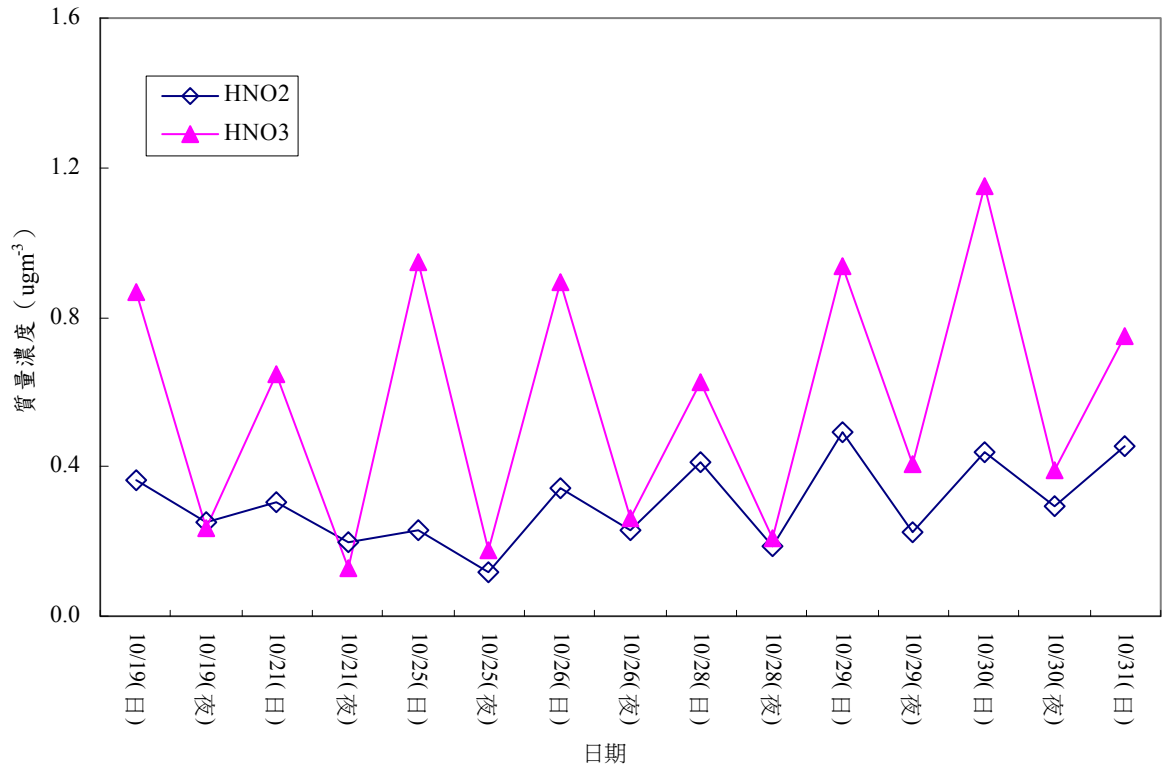


圖 7.10 惠蓀林場量測之 HNO₃ 與 HNO₂ 的質量濃度日夜變化圖

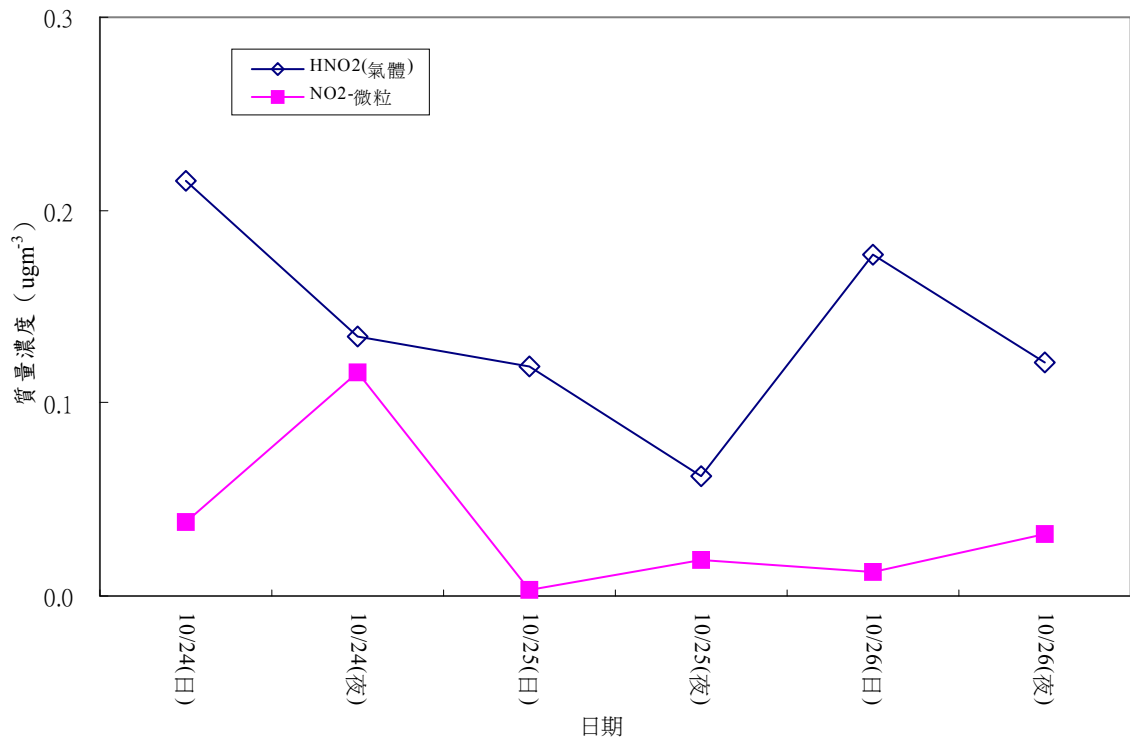


圖 7.11 10月24~26日在惠蓀林場於日間和夜間量測之 HNO₂ 氣體和 NO₂ 微粒之質量濃度圖

第八章 結論

本研究收集 1997 年到 2001 年中部地區懸浮微粒密集觀測之結果，及進行二次密集性觀測，最後由前面資料進行污染來源分析探討，得到以下結論。

1. 中部 PM₁₀ 高污染時，PM_{2.5} 濃度顯著增加，尤其海陸風盛行季節，沿海污染源煙流吹向內陸，導致中部內陸地區的 PM₁₀ 濃度常高於沿海及都會地區。
2. SO₂ 及 NO_x 之排放量削減對於懸浮微粒化學組成之變化影響，在硫酸鹽濃度變化上，1999 年 11 月份後採樣之硫酸鹽濃度較 1997 及 1998 年同時期 PM₁₀ 中硫酸鹽濃度較前降低 2~3 μg/m³，顯示台電電廠 SO₂ 排放減量有助於中部硫酸鹽的改善。
3. 中興大學兩次密集觀測實驗，PM_{2.5} 濃度分別為 42.8 ug/m³ 及 37.1 ug/m³，PM_{2.5} 組成均以 SO₄⁻、NO₃⁻ 及 NH₄⁺ 為主，共佔 PM_{2.5} 質量的 40% 以上，就相關性分析推測其以硫酸銨及硝酸銨為主要組成。於氣狀污染物方面，HNO₃ 與 NH₃ 其高值(8.5、17.5ug/m³)均出現於 8 月份，推測為於夏季溫度高，NH₄NO₃ 易揮發成 HNO₃ 及 NH₃ 且日照強烈促使 HNO₃ 大量生成。而 HNO₂ 高值(11.0 ug/m³)出現於 10 月份，推測為於夏季日照強 HNO₂ 易光解且 10 月份其前驅物 NO_x 濃度高。
4. 在氣狀污染物日夜變化方面，HNO₃ 及 HNO₂ 呈現明顯的日夜變化，HNO₃ 日間平均濃度 (4.1 μgm⁻³) 為夜間 (0.9 μgm⁻³) 的 4.6 倍其走勢呈現日高夜低的趨勢。HNO₂ 夜間平均濃度 (4.0 μgm⁻³) 為日間 (1.6μgm⁻³) 的 2.5 倍其走勢與 HNO₃ 相反呈現日低夜高的現象，且於 8 月份日間 HNO₂ 濃度皆小於 1μgm⁻³ 來看，HNO₂ 在日照強烈下光解相當迅速。由 HNO₃ 及 HNO₂ 日夜濃度變化差異如此大，可推測此兩種物種於大氣的生命期短，約只有半天。
5. 惠蓀林場與中興大學觀測結果比較顯示中興大學 PM_{2.5} 平均濃度(37.1 ug/m³) 為惠蓀林場 (26.7 ug/m³) 的 1.4 倍，而硝酸鹽部分中興大學 (4.2 ug/m³) 為惠蓀林場 (1.5 ug/m³) 的 3 倍。氣狀污染物部分中興大學 HNO₂、HNO₃ 及 NH₃ 全天平均濃度分別為 3.6、2.3 及 6.2 ug/m³ 高出惠蓀林場 12、3.8 及 4.1 倍，推測為其前驅物 NO_x 較中興大學明顯偏低之故。
6. 由 GTx 模式模擬懸浮微粒污染來源之結果顯示，台中都會區約有 41% 硝酸鹽來自交通污染源，72% 硫酸鹽來自固定點源，34% PM_{2.5} 和 76% PM_{2.5-10} 來自面源。中部地區 PM_{2.5} 微粒之污染來源以交通污染源為主，而 PM_{2.5-10} 則主要來自於鋪面道路的貢獻。

參考文獻

- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe, "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI," 26(6), pp. 1329-1471.
- Cheng, M. T., Y. I. Tsai and C. P. Chio., "The Characteristics of Urban and Suburban Atmospheric Particulates in Central Taiwan," First Asia Aerosol Conference, Nagoya, Japan, July 27-29, pp.245 (1999).
- Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts, Jr., Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Academic Press, London, pp. 264-293.
- Harrison R. M. and C. A. Pio, "Size-differentiated Composition of Inorganic Atmospheric Aerosols of Both Marine and Polluted Continental Origin," Atmospheric Environment, Vol. 17, pp. 1733-1738 (1983).
- Harrison, R. M., J. D. Peak, and G. M. Collins, "Tropospheric cycle of nitrous acid," Journal of Geophysical Research, 101(D9), pp. 14429- 14439(1996).
- Matsumoto, K. and H. Tanaka, "Formation and Dissociation of Atmospheric Particulate Nitrate and Chloride : An Approach Based on Phase Equilibrium," Atmospheric Environment, Vol. 30, pp. 639-648 (1996).
- Mozurkewich, M., "The Dissociation constant of Ammonium Nitrate and its Dependence on Temperature, Relative Humidity and Particle Size," Atmospheric Environment, Vol. 27A, pp. 261 - 270 (1993).
- Reisinger, A. R., "Observations of HNO₂ in the polluted winter atmosphere: possible heterogeneous production on aerosols," Atmospheric Environment, 34(21), pp. 3865-3874(2000).
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis, "Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change," John Wiley & Sons, Inc., New York (1998).
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis., Atmospheric Chemistry and Physics, Wiley, New York, pp. 234-336(1998).
- Stelson, A. W. and J. H. Seinfeld, "Relative Humidity and Temperature Dependence of the Ammonium Nitrate Dissociation Constant," Atmospheric Environment, 16(5), pp. 983-992(1982).

- Tang, I. N. and H. R. Munkelwitz, "Compositions and Temperature Dependence of the Deliquescence Properties of Hygroscopic Aerosols", *Atmospheric Environment*, Vol. 27A, pp. 467-473(1993).
- Tsai, Y. I. and M. T., Cheng, "Visibility and Aerosol Chemical Compositions near the Costal Area in Central Taiwan," *The Science of The Total Environment* 231, pp. 37-51 (1999).
- Ueda, H., T. Takemeto, Y. P. Kim and W. Sha, "Behaviors of Volatile Inorganic Components in Urban Aerosols," *Atmospheric Environment*, Vol.34, pp. 353-361(2000).
- Utsunomiya, A. and S., Wakamatsu, "Temperature and Humidity Dependence on Aerosol Composition in the Northern Kyushu, Japan," *Atmospheric Environment*, Vol.30(13), pp. 2379-2386(1996).
- Wu P. M. and K. Okada, "Nature of Coarse Nitrate Particles in the Atmosphere ----- a Single Particle Approach", *Atmospheric Environment*, Vol. 28, pp. 2053-2060 (1994).
- Zhuang, H., C. K. Chan, M. Fang and A. S. Wexler, "Formation of Nitrate and Non-sea-salt Sulfate on Coarse Particles," *Atmospheric Environment*, 33 pp.4223 – 4233 (1999).
- 徐玉眉，劉遵賢，鄭福田，「大氣中氣態亞硝酸與硝酸觀測之研究」，第 17 屆空污研討會論文集，台灣大學環境工程研究所，第 115-119 頁，(2000)。
- 程萬里，顏有利，賴美秀，「中部地區懸浮微粒組成及來源分析探討」，第十六屆空氣污染控制技術研討會論文專輯，第 599-604 頁，(1999)。
- 蔡瀛逸，鄭曼婷，「高污染狀態下大氣二次氣膠組成之探討」，第十五屆空氣污染控制技術研討會論文集，第 711-718 頁，高雄市 (1998)。
- 鄭曼婷，「中部地區懸浮微粒 (PM₁₀) 污染事件成因分析」，行政院環保署報告，(2001)。
- 鄭曼婷，「懸浮微粒污染模擬及成因探討-中部案例探討-中部地區懸浮微粒特性及污染來源分析」，國科會/環保署科技合作研究計畫(2000)。
- 鄭曼婷，林煜棋，黃美倫，「台灣中部地區大氣硫酸鹽和硝酸鹽微粒的空間分析」，二 000 年氣膠科技國際研討會論文集，第 373-378 頁 (2000)。
- 顏有利，王竹方，江鴻龍，「竹山測站、南投測站及埔里測站附近 PM₁₀ 污染源之調查」，南投縣環境保護局(2000)。