

科技部補助專題研究計畫報告

台灣巨型城市環境研究III-都市空氣污染與低雲及霧霾之物理化學交互作用-子計畫：空氣污染物在城市環境與森林生態系統之間的時空交互作用

報告類別：成果報告
計畫類別：整合型計畫
計畫編號：MOST 108-2111-M-040-003-
執行期間：108年08月01日至109年07月31日
執行單位：中山醫學大學公共衛生學系（所）

計畫主持人：張士昱
共同主持人：劉瓊霖

計畫參與人員：博士班研究生-兼任助理：蘇子豪

本研究具有政策應用參考價值：否 是，建議提供機關
（勾選「是」者，請列舉建議可提供施政參考之業務主管機關）
本研究具影響公共利益之重大發現：否 是

中華民國 109 年 10 月 31 日

中文摘要：人為源空氣污染是城市環境惡化與人類健康主要關心的議題，相對地，自然源大氣懸浮微粒濃度的貢獻常被忽略，然而，自然源排放物對於某些地區和特定時期可能具有很重要作用。本研究在2018年7月與12月使用FRM濾紙採樣器同步在沿海地區(沙鹿)、台中都會(中山醫學大學)與內陸地區(竹山)收集日間與夜間PM_{2.5}中的水溶性離子。此外，在中山醫學大學並於2020年春季逐時同步量測PM_{2.5}氣膠水溶性離子與消光係數，探討春季潮解性硝酸鹽氣膠對都會大氣能見度的影響。

氯損失主要發生在粗粒徑的氣膠，並受盛行風的強度和方向、氣膠成分和酸度與氣膠表面異相反應的影響。夏季由於風速較弱與西南季風的影響，少量的海鹽可被吹進內陸地區，使得氯損失與殘留硝酸鹽的相關性不佳。在冬季氯損失與殘留硝酸鹽的相關性佳，且隨著離海距離的增加，此一相關性程度遞減。氯損失是海洋氣膠普遍會發生的現象，氣膠中殘留氯化物的化合物對於評估N₂₀₅的異相水解非常重要，N₂₀₅的異相水解會影響夜間硝酸鹽的形成和第二天的光化學反應。在台中都會區的間接量測顯示，冬季夜間殘留的硝酸鹽和氯化物與第二天的O₃濃度成正比。此外，在受污染城市中，消光係數的增加與硝酸鹽氣膠的形成呈正相關，特別是在潮解的情況下。

中文關鍵詞：水溶性離子、海風、沿海、都市、內陸、海鹽、氯損失、二次氣膠、潮解、能見度、消光係數

英文摘要：Anthropogenic air pollution is a major concern for environmental degradation and human health in urban. In contrast, the contribution of natural sources to ambient particulate matter concentrations is often not considered; however, it may play an important role for certain areas and during specific periods. In this study, daytime and nighttime water-soluble ions in PM_{2.5} were simultaneously collected by FRM filter samplers among the coastal site (Shalu), Taichung urban site (Chung Shan Medical University, CSMU) and inland site (Zhushan) in July and December 2018. In addition, the hourly measurements of water-soluble ionic compositions in PM_{2.5} and atmospheric extinction coefficient were simultaneously collected in CSMU for investigating the impact of hygroscopic nitrate aerosol on urban ambient visibility in spring, 2020. The chlorine depletion was mainly observed in the coarse aerosol, which was affected by the strength and direction of prevailing wind, aerosol compositions and acidity, and heterogenic reaction on aerosol surface. In summer, small amount of sea salts can be blown into the inland area and the correlation between chlorine depletion and excess NO₃⁻ was poor in Zhushan due to weak sea wind transport and southwest monsoon. In winter, the correlation between chlorine depletion and excess NO₃⁻ was good among three sites and the strength of this correlation was decreased as

the distance away the sea. The chlorine depletion is a universal phenomenon for marine aerosol. The residual chemical compounds of chloride in aerosol is important for evaluating the heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 , which impacted on both nocturnal particulate nitrate formation and photochemistry on the following day. The indirect measurement in urban indicated that the residual nocturnal nitrate and chloride were positively to the following day O_3 concentration in winter. In addition, the extinction coefficient increasing was positively to the aerosol nitrate formation especially in the hygroscopic condition in the polluted urban.

英文關鍵詞： water-soluble ions, sea wind, coastal, urban, inland, sea salt, chlorine depletion, secondary aerosol, hygroscopicity, visibility, extinction coefficient

科技部補助專題研究計畫成果報告

(期中進度報告/期末報告)

台灣巨型城市環境研究Ⅲ都市空氣污染物與低雲及霧

霾之物理化學交互作用-子計畫：空氣污染物在城市

環境與森林生態系統之間的時空交互作用

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：MOST108-2111-M040-003

執行期間：108年08月01日至109年07月31日

執行機構及系所：中山醫學大學公共衛生學系(所)

計畫主持人：張士昱

共同主持人：

計畫參與人員：林建皓

本計畫除繳交成果報告外，另含下列出國報告，共 0 份：

執行國際合作與移地研究心得報告

出席國際學術會議心得報告

出國參訪及考察心得報告

本研究具有政策應用參考價值：否 是，建議提供機關_____

(勾選「是」者，請列舉建議可提供施政參考之業務主管機關)

本研究具影響公共利益之重大發現：否 是

中華民國 109 年 10 月 31 日

中文摘要

人為源空氣污染是城市環境惡化與人類健康主要關心的議題，相對地，自然源大氣懸浮微粒濃度的貢獻常被忽略，然而，自然源排放物對於某些地區和特定時期可能具有很重要作用。本研究在 2018 年 7 月與 12 月使用 FRM 濾紙採樣器同步在沿海地區(沙鹿)、台中都會(中山醫學大學)與內陸地區(竹山)收集日間與夜間 PM_{2.5} 中的水溶性離子。此外，在中山醫學大學並於 2020 年春季逐時同步量測 PM_{2.5} 氣膠水溶性離子與消光係數，探討春季潮解性硝酸鹽氣膠對都會大氣能見度的影響。

氣損失主要發生在粗粒徑的氣膠，並受盛行風的強度和方向、氣膠成分和酸度與氣膠表面異相反應的影響。夏季由於風速較弱與西南季風的影響，少量的海鹽可被吹進內陸地區，使得氣損失與殘留硝酸鹽的相關性不佳。在冬季氣損失與殘留硝酸鹽的相關性佳，且隨著離海距離的增加，此一相關性程度遞減。氣損失是海洋氣膠普遍會發生的現象，氣膠中殘留氯化物的化合物對於評估 N₂O₅ 的異相水解非常重要，N₂O₅ 的異相水解會影響夜間硝酸鹽的形成和第二天的光化學反應。在台中都會區的間接量測顯示，冬季夜間殘留的硝酸鹽和氯化物與第二天的 O₃ 濃度成正比。此外，在受污染城市中，消光係數的增加與硝酸鹽氣膠的形成呈正相關，特別是在潮解的情況下。

關鍵字: 水溶性離子、海風、沿海、都市、內陸、海鹽、氣損失、二次氣膠、潮解、能見度、消光係數

英文摘要

Anthropogenic air pollution is a major concern for environmental degradation and human health in urban. In contrast, the contribution of natural sources to ambient particulate matter concentrations is often not considered; however, it may play an important role for certain areas and during specific periods. In this study, daytime and nighttime water-soluble ions in PM_{2.5} were simultaneously collected by FRM filter samplers among the coastal site (Shalu), Taichung urban site (Chung Shan Medical University, CSMU) and inland site (Zhushan) in July and December 2018. In addition, the hourly measurements of water-soluble ionic compositions in PM_{2.5} and atmospheric extinction coefficient were simultaneously collected in CSMU for investigating the impact of hygroscopic nitrate aerosol on urban ambient visibility in spring, 2020.

The chlorine depletion was mainly observed in the coarse aerosol, which was affected by the strength and direction of prevailing wind, aerosol compositions and acidity, and heterogenic reaction on aerosol surface. In summer, small amount of sea salts can be blown into the inland area and the correlation between chlorine depletion and excess NO₃⁻ was poor in Zhushan due to weak sea wind transport and southwest monsoon. In winter, the correlation between chlorine depletion and excess NO₃⁻ was good among three sites and the strength of this correlation was decreased as the distance away the sea. The chlorine depletion is a universal phenomenon for marine aerosol. The residual chemical compounds of chloride in aerosol is important for evaluating the heterogeneous hydrolysis of N₂O₅, which impacted on both nocturnal particulate nitrate formation and photochemistry on the following day. The indirect measurement in urban indicated that the residual nocturnal nitrate and chloride were positively to the following day O₃ concentration in winter. In addition, the extinction coefficient increasing was positively to the aerosol nitrate formation especially in the hygroscopic condition in the polluted urban.

Keywords: water-soluble ions, sea wind, coastal, urban, inland, sea salt, chlorine depletion, secondary aerosol, hygroscopicity, visibility, extinction coefficient

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
目錄.....	III
第一章 研究緣起與目的.....	1
1.1 研究緣起	1
1.2 研究目的	1
第二章 相關文獻.....	2
第三章 研究方法.....	5
3.1 觀測地點與週期	5
3.2 採樣設備	5
3.2.1 新式現址空氣成分採樣器.....	5
3.2.2 FRM(Federal Reference Method) 採樣設備.....	6
3.2.3 離子層析儀.....	6
3.2.4 開徑式光透射儀(能見度儀)Optec Long Path Visibility Transmissometer (LPV-3).....	6
3.3 水溶性離子分析方法(濾紙).....	7
第四章 結果與討論.....	9
4.1 夏季與冬季採樣期間大氣環境	9
4.2 不同大氣環境下氣膠水溶性離子特性	11
4.2.1 夏季西南季風影響期間.....	11
4.2.2 夏季本地海陸環流影響期間.....	11
4.2.3 冬季東北季風影響期間.....	12
4.2.4 冬季本地海陸環流影響期間.....	13
4.3 硝酸鹽與海鹽氣損失的關聯	14
4.4 夜間殘留硝酸鹽與含氯氣膠對於隔日臭氧濃度的關係	15
4.5 都市氣膠硝酸鹽對於能見度的影響	18
第五章 結論.....	21
第六章 參考文獻.....	22

圖目錄

圖 1. 沿海、都會與內陸測站相對位置圖	5
圖 2. 長距式能見度儀(LPV-3)主要單元.....	6
圖 3. 2018 年夏季採樣期間氣象因子逐時變化	9
圖 4. 2018 年冬季採樣期間氣象因子逐時變化	10
圖 5. 2018 年夏季採樣期間水溶性離子粗細粒徑日夜濃度變化	12
圖 6. 2018 年冬季採樣期間水溶性離子粗細粒徑日夜濃度變化	14
圖 7. 沙鹿、中山醫大與竹山 2018 夏季採樣期間日夜粗細粒徑硝酸鹽與海鹽氣 損失關聯。(A)沙鹿日間(B)沙鹿夜間(C)中山醫大日間(D)中山醫大夜間(E)竹 山日間(F)竹山夜間。	16
圖 8. 沙鹿、中山醫大與竹山 2018 冬季採樣期間日夜粗細粒徑硝酸鹽與海鹽氣 損失關聯。(A)沙鹿日間(B)沙鹿夜間(C)中山醫大日間(D)中山醫大夜間(E)竹 山日間(F)竹山夜間。	17
圖 9. 夜間最終殘留硝酸鹽與含氯氣膠對於隔日臭氧濃度的關係。	18
圖 10. 氣膠水溶性離子與大氣能見度同步觀測期間逐時氣象因子。	19
圖 11. 氣膠水溶性離子與大氣能見度同步觀測期間消光係數、NO ₂ 、PM _{2.5} 與水 溶性離子逐時圖。	20
圖 12. 消光係數與 NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻ 逐時分析。	20
圖 13. 消光係數、NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻ 與相對濕度色階散佈圖.....	21

第一章 研究緣起與目的

1.1 研究緣起

都會空氣污染導致的環境惡化議題與人體健康問題已受到全球關切，國際全球大氣化學計畫(The International Global Atmospheric Chemistry Project, IGAC)在關注巨型城市空氣污染與氣候的交互作用之外，同時強調空氣污染造成人體健康的影響。此外，國際癌症研究機構(International Agency for Research on Cancer, IARC)在 2013 年時，將室外空氣污染物-氣膠列為人體的致癌物(Group 1)。

台灣中部地區幅員廣大，近年來因都市化發展迅速與多起重大開發案投入營運，不僅帶動人口及車輛數的成長，亦同時導致空氣污染排放量的增加及來源種類的多樣，且台中都會區屬於盆地地形，西邊緊鄰台灣海峽，東邊為中央山脈，在台灣受盛行東風影響期間，台中都會區因位處中央山脈背風區，海陸環流主導本地風場。此時，空氣污染物可否經由海陸環流傳輸得以跨越沿海、都會、內陸與森林地區的限制？不同類別污染物的交互反應，再加上大氣邊界層抑制與山脈地形阻隔，大氣中空氣污染物組成會因衍生化學反應、天氣型態與時空背景而異，然而，傳統空氣污染研究能力可能不足以顯現空氣污染物累積、擴散及傳輸的現象，本研究不僅透過批次式濾紙收集大氣氣膠，同時透過高時間解析設備來了解氣膠化學成分的形成過程，結合傳統與先進的大氣化學與物理科研能力，提供正確完整且符合實際大氣環境下的空氣污染量測數據，以尋求可行的解決策略。

1.2 研究目的

本計畫結合批次式濾紙收集與逐時現址空氣成分採樣設備(Air Composition Equipment – In situ 2100, ACME In situ 2100)量測沿海地區(環保署沙鹿空氣品質測站)、都會地區(台中市中山醫學大學)及內陸地區(南投縣國立竹山高級中學)氣膠化學成分。以下為本研究目的：

1. 分析歷年冬季與夏季量測數據，探討中部都會區空氣污染受大氣條件影響下的傳輸流布與健康效應。
2. 探討氣膠組成中硝酸鹽含量增加對於大氣能見度改變的影響。

第二章 相關文獻

水溶性離子不管在 PM₁₀ 或 PM_{2.5} 中皆為主要組成，許多的研究探討氣膠水溶性物種組成與氣膠來源特性的關係，氣膠水溶性物種的時間與空間分佈受到氣相污染物與大氣狀況的影響。農廢燃燒可產生大量的 K⁺與 Cl⁻ (Park et al., 2004; Allen et al., 2004)。Galindo et al. (2008)在地中海西部沿海地區的量測結果顯示，夏季因太陽輻射強，SO₂ 可快速被氧化形成硫酸鹽，使得硫酸鹽相較於其他季節在 PM₁₀ 與 PM_{2.5} 氣膠中皆佔有最大比例。但夏季時硝酸鹽僅在粗粒徑氣膠組成所佔比例略為增加，硝酸鹽在細粒徑氣膠中不管是濃度或是質量百分比組成皆偏低。Feng et al. (2018)就一起在西安冬季發生霾害事件的研究指出，硫酸氣與硝酸氣可結合氨氣分別形成硫酸銨與硝酸銨，為二次氣膠的主要化學物種組成，硫酸鹽與硝酸鹽對於銨鹽的結合處在競爭的角色，當硫酸鹽的比例降低，此時微粒中的主要化學組成將轉移至硝酸鹽。Cha et al. (2020)在黃海的量測結果顯示在 PM₁₀ 與 PM_{2.5} 中二次離子佔總離子的比例分別可達到 84% 與 89%，其中 NH₄⁺在 PM₁₀ 與 PM_{2.5} 中皆與 SO₄²⁻有極強的相關性，NO₃⁻在 PM₁₀ 中與 Na⁺、Mg²⁺及非海鹽 Ca²⁺ 相關，在 PM_{2.5} 中則與 NH₄⁺相關。在霾害期間，固定源的污染貢獻高，在 PM₁₀ 與 PM_{2.5} 中主要物種分別為(NH₄)₂SO₄ 與 NH₄NO₃。

Cheng et al. (2009)在台中地區的研究發現農廢燃燒期間 PM_{2.5} 與 PM_{2.5-10} 濃度分別為 123.6 與 31.5 μg m⁻³，且當農廢期間 PM_{2.5} 中 Cl⁻、K⁺及 NO₃⁻分別高於非農廢期間 11.0、6.7 and 5.5 倍，研究中以鉀離子在細粒徑中的濃度(FK)與鉀離子在粗粒徑中的濃度(CK)的比例來判斷生質燃燒的指標，結果顯示農廢期間與非農廢期間 FK/CK 分別為 10.7 與 3.9。中台灣(斗六、二崙等八測點)滯留型天氣型態為區域性的污染特徵，在此天氣型態下的污染以 PM_{2.5} 為主，硝酸鹽濃度在 PM_{2.5} 中為 12.1±7.06 μg m⁻³(PM_{10-2.5} 中為 4.28±2.18 μg m⁻³)，具有高濃度的反應性物質(硝酸氣濃度可達 40-60ppb)快速的生成二次衍生性氣膠。Chen et al. (2014)在台中地區採用現址式的逐時分析技術，量測氣膠質量濃度、氣膠水溶性離子與含碳組成、氣象因子與大氣能見度，分別藉由 PMF 模式分析逐時氣膠水溶性離子與含碳組成並區分為六種主要污染來源分別為海鹽貢獻、二次硝酸鹽、二次硫酸鹽、交通源、燃煤/焚化燃燒排放與當地污水排放，進一步推估這六種污染來源對於 PM_{2.5} 的質量組成，最後以多元迴歸分析重建各別污染源對於大氣消光特性的貢獻，研究結果指出交通源直接排放與燃煤/焚化燃燒排放在靜滯型天氣型態下相較於傳輸型天氣型態對於能見度衰減的影響更為重要，因此，交通源與燃煤/焚化燃燒的污染排放減量應可有效改善台中都會區的能見度。Shen et al. (2020)在高雄臨海工業區不同季節 12 小時週期的量測結果顯示，高濃度 PM_{2.5} 通常發生在冬季與春季，且在盛行風場的傳輸下，二次氣膠濃度在下風處較上風處高，在 PM_{2.5} 質量組成中約有 31.4% 至 56.8% 為水溶性離子，其中二次無機離子(SO₄²⁻+NO₃⁻+NH₄⁺)為主要組成，尤其在高 PM_{2.5} 事件時。

由於氣膠水溶性離子不管在 PM₁₀ 或 PM_{2.5} 中皆為主要化學組成，尤其是主要離子 SO₄²⁻、NO₃⁻與 NH₄⁺幾乎為多數氣膠研究所必備的量測數據，其他如 Cl⁻雖在許多研究中仍會隨主要離子的分析而被量測，但 Cl⁻不管在 PM₁₀ 或 PM_{2.5} 中的質量組成比例或總離子組成比例往往偏低，很少有研究關注陸地氣膠中的 Cl⁻ (Luo et al., 2019)。事實上，氯為大氣中最豐富的鹵素物質之一，在海洋環境中，粗粒徑微粒中的氯化物約有 99% 貢獻量來自海鹽，細粒徑含氯化物微粒主要來自燃煤、生質燃燒、工業排放、都市垃圾焚化與電廠排放等人為污染。氯可以微粒態 Cl⁻ 與氣態 HCl 的無機物形式存在，也可以 CH₃Cl 與氯氟烴的有機物形式存在，並參與許多大氣的光化學反應 (Seinfeld and Pandis, 2016)。含氯的無機和有機化合物被認為是驅動全球氣候變化的因素之一 (IPCC, 2013)。

此外，氯損失是海洋氣膠的普遍現象，氣相 HCl 從顆粒表面揮發可能會改變氣膠中水溶性離子組成與濃度，進而影響氣膠酸度、氣膠本身潮解特性與雲凝結核活性，改變氣膠與雲的化學與微物理特性對於地球大氣輻射平衡 (Keene and Savoie, 1998; Von Glasow and Sander, 2001; Zhao and Gao, 2008; Haskins et al., 2018; Sasakawa et al., 2005)。Luo et al. (2016) 在春季西北太平洋各種氣膠的氯形態研究中，以鋁含量、逆軌跡、天氣型態以及離子組成辨別出三類大氣氣膠，分別為以鋁為特徵元素的塵土氣膠 (dust aerosols)、來自於黃海和東海的海霧氣膠 (sea-fog aerosols) 以及來自於海洋的背景氣膠 (background aerosols)。結果發現海霧的形成顯著改變了氣膠化學，sea-fog aerosols 中的總氯為最高濃度，且隨著更高的酸度及陽離子而遞減。Ghosh et al. (2020) 在印度東部的研究指出，不同粒徑海鹽的氯損失機制略有不同，整體而言，硝酸氣造成較大粒徑 (> 1 μm) 氣膠中含氯化物的消耗，硫酸氣與較小粒徑 (< 1 μm) 氣膠中含氯化物的損失有關。細粒徑海鹽 (< 1 μm) 對於散光效應貢獻大，氯損失發生時影響海鹽氣膠的 CCN 活度，並影響雲的微物理性質，進而改變地球輻射收支。PM₁₀ 中氯損失在沿海地區介於 70~74%，但在內陸與較高海拔地區介於 31~34%。Gen et al. (2020) 假設大氣中氣膠含水量為 6*10⁻⁸ L m⁻³，依據中國各地細粒徑 Cl⁻ 在大氣中平均濃度 0.77 至 5.25 μg m⁻³，估算 Cl⁻ 在潮解氣膠中的溶液濃度分別為 0.36 至 2.46 M。

在夜間，NO₂ 被 O₃ 氧化生成 NO₃ 自由基，之後再與 NO₂ 反應生成 N₂O₅，N₂O₅ 可經由異相反應在潮解氣膠表面生成 HNO₃，亦可與含有 Cl⁻ 的氣膠經由異相反應生成 ClNO₂，後者的反應速率常數約為前者的 500~800 倍 (Behnke et al., 1997; Bertram and Thornton, 2009; Roberts, 2009)。日出後，ClNO₂ 可再被光解並釋放出比 OH 自由基反應性更強的 Cl 自由基，影響大氣氧化潛力 (Tham et al., 2014)。Baker et al. (2016) 在冬季馬來西亞半島的觀測實驗中發現亞洲污染自地表向高空傳輸大量氯自由基，對於烷烴氧化而言，Cl 自由基在區域範圍內比 OH 自由基更為重要，此外對於甲烷和烯烴氧化也很重要。此一與污染有關的氯化學廣泛且反復出現，對對流層的氧化能力，平流層組成和臭氧化學有影響。Yan et al. (2019) 發現相較於陸地氣團，海洋氣團或經過海洋的氣團中有較快 N₂O₅ 損失率與較高的 ClNO₂/N₂O₅ 比值，顯示 N₂O₅ 與含 Cl 氣膠間有較強的異相反應。Mitroo

et al. (2019) 指出在內陸地區， N_2O_5 與含有 Cl 的氣膠可反應形成 $ClNO_2$ ， $ClNO_2$ 在都會環境中是極為普遍 Cl 自由基的前驅物，之後因光解生成的 Cl 自由基有助於對流層臭氧的生成。

本計畫另一研究目的為探討氣膠組成中硝酸鹽含量增加對於大氣能見度改變的影響。Zou et al. (2018) 探討華北平原氣膠化學組成對於北京與天津能見度的影響，氣膠中有機物、硝酸銨與硫酸銨為影響消光係數的三個主要組成，此三個化學組成的濃度增加導致秋冬季能見度惡化，其中硝酸鹽與硫酸鹽的遞增主要來自於前驅氣體 NO_2 與 SO_2 的轉化，二次氣膠對於北京與天津消光係數的貢獻分別為 37.1 % 與 26.5 %。Li et al. (2018a) 分析北京冬季的 $PM_{2.5}$ 化學組成，有機碳與元素碳分別佔 $PM_{2.5}$ 質量組成的 21.39 % 與 5.21 %，二次無機離子 (SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+) 為主的水溶性無機離子則約佔 $PM_{2.5}$ 質量組成 47.09 %， NH_4^+ 、 NO_3^- 與 SO_4^{2-} 質量濃度在污染時期相較於乾淨時期分別約為 8.08、8.88 與 6.85 倍。在高污染期間硝酸銨、硫酸銨與有機物分別約貢獻重建消光係數的 35.7 %、34.44 % 與 15.24 %。 $PM_{2.5}$ 的酸度和較高的相對濕度會經由促進二次氣膠的產生而加劇 $PM_{2.5}$ 的污染和能見度衰減。Wang et al. (2019) 在東海沿岸地區 2011 年 11 月至 2013 年 6 月的量測顯示，氣膠組成中對於消光係數的貢獻由大至小依序為硫酸銨、硝酸銨與有機物，特別在冬季與春季，硫酸銨對於消光係數的貢獻分別可達 45% 與 52%。Li et al. (2018) 於 2013 年 6 月至 2014 年 6 月在四川盆地的半鄉村城市觀測 $PM_{2.5}$ 化學組成對於能見度的影響，該研究顯示有機物、硫酸銨與硝酸銨為 $PM_{2.5}$ 的主要質量組成，分別約佔 32.8%、28.3% 與 12.1%，以 IMPROVE 經驗式推估年均消光係數，硫酸銨為消光係數最顯著的貢獻組成 (43.1%)，依序為有機物 (27.1%) 與硝酸銨 (22.4%)，三者約佔總消光係數貢獻量的 92.6%。此外，高達 40.8% 的大氣消光可歸因於相對濕度，硫酸銨與硝酸銨的潮解成長約分別貢獻 26.4% 與 14.0%。

環保署 $PM_{2.5}$ 化學組成監測數據顯示，當 $PM_{2.5}$ 質量濃度超出日平均標準時，微粒化學成分中 NO_3^- 將大為增加，進一步分析過剩 NH_4^+ 與 NO_3^- 的莫耳比，當 NO_3^- 莫耳濃度高於過剩 NH_4^+ 莫耳濃度時，該樣本即有過剩硝酸鹽。當高濃度事件發生時，過剩硝酸鹽數值明顯由北至南遞增，顯示環境中 NH_3 在高濃度事件時不足以中和 HNO_3 氣體，氣膠 NO_3^- 很可能來自 N_2O_5 夜間水解或是 HNO_3 凝結在既存氣膠上 (李, 2019)。類硝酸鹽化合物在台灣近地邊界層中有多相態流布與化合物組成形式，以往多數研究皆偏重於量測探討微粒相硝酸鹽，鮮少同步包含氣態硝酸鹽類，且時間解析為日平均或晝夜平均，因此，更無法完整探究類硝酸鹽化合物 (如： HNO_3 、 N_2O_5 等) 在近地邊界層對於能見度衰減的貢獻。

第三章 研究方法

3.1 觀測地點與週期

本研究觀測地點包含位處沿海地區的環保署沙鹿空品測站、位於台中盆地內的都會站(中山醫學大學)及在中央山脈西麓的內陸站(國立竹山高級中學)，都會區內的氣象因子採用鄰近環保署西屯空品測站量測數據，圖1為採樣地點。觀測週期在夏季為7月2日至22日，冬季為12月1日至21日，現址逐時觀測數據為每小時平均值，濾紙觀測為避開鄰近上下班尖峰時間交通污染源的干擾，分別以9:00至17:00與21:00至翌日5:00進行日間與夜間採樣。

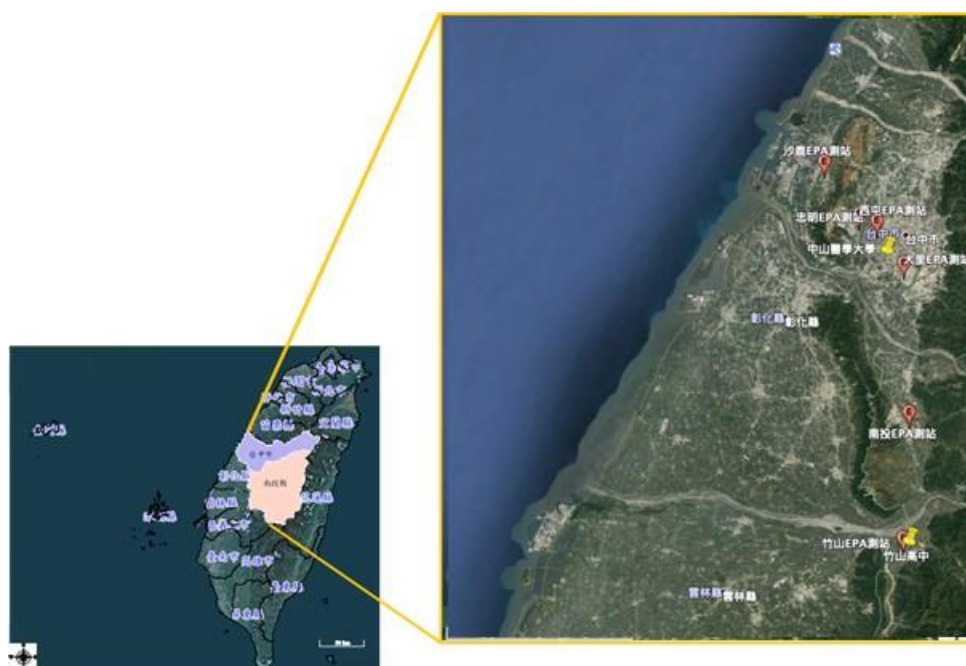


圖 1. 沿海、都會與內陸測站相對位置圖

3.2 採樣設備

3.2.1 新式現址空氣成分採樣器

新式現址空氣成分採樣器(Air Composition Measuring Equipment – In-situ 2100, ACME – In-situ 2100)為一套可線上即時分析大氣氣膠化學組成的採樣分析設備，包含粒徑篩分器(Particle Size Cut)、酸鹼氣體收集裝置(Denuder)、氣膠收集裝置(Aerosol Sampling Device)與成分分析設備。本研究應用在探討海鹽與都市污染向內陸地區傳輸為收集氣動粒徑 $10\ \mu\text{m}$ 以下氣膠並進行分析，探討不同季節都會二次氣膠特性則收集分析 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下氣膠，採樣流量為 $16.7\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$ ，酸鹼氣體收集裝置安裝於氣膠收集裝置前，避免氣態物質造成氣膠收集的干擾，連續性供給 $0.5\ \text{mL}\ \text{min}^{-1}$ 超純水($18.2\ \text{M}\ \Omega$)作為酸鹼氣體收集裝置的氣體吸附液。氣膠通過酸鹼氣體收集裝置後進入氣膠收集器，氣膠收集器使用 $107\pm 5\ \text{KHz}$ 的高頻霧化器將超純水霧化並與氣膠混合後在生長室吸濕潮解形成大液滴，含有液滴的氣

流通過單孔噴嘴，微粒經慣性衝擊被收集於石英板上，並以蠕動泵將收集的液滴輸送到成分分析單元中，使用離子層析儀分析水溶性無機離子。

3.2.2 FRM(Federal Reference Method) 採樣設備

符合美國聯邦參考方法FRM規範(Designation No. RFPS-1298-125)的PQ200 (Mesa Laboratories, Inc., Butler, NJ)懸浮微粒採樣器以 16.7 L min^{-1} 流量抽引空氣進入特定採樣器進氣口，經慣性微粒分徑器，將氣動粒徑小於或等於 $10 \mu\text{m}$ 的懸浮微粒收集於濾紙上。採樣後將濾紙放入濾紙盒內並以鋁箔紙包覆於外層，並置於溫度 $< 4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的環境中，待後續水溶性離子分析。

3.2.3 離子層析儀

利用 $2.7 \text{ mM Na}_2\text{CO}_3/0.3 \text{ mM NaHCO}_3$ 沖提液於IonPac AS12A $4 \times 250 \text{ mm}$ 的層析管柱分析 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 與 SO_4^{2-} ， Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 與 Ca^{2+} 則使用 20 mN methanesulfonic acid 的沖提液於IonPac CS12A $4 \times 250 \text{ mm}$ 層析管柱進行分析，進樣管路體積為 $250 \mu\text{L}$ ，設定沖提液流速為 1.5 mL min^{-1} 。檢量線則由 5 ppb 至 1 ppm 範圍中配置10點進行迴歸，各濃度的檢量線 R^2 須高於 0.995 ，以用來確保離子濃度的正確性。

3.2.4 開徑式光透射儀(能見度儀)Optec Long Path Visibility Transmissometer (LPV-3)

圖2為長距式能見度觀測儀(LPV-3)主要單元，包含一持續穩定光源的發射端、光度計接收端與接收控制電腦，其量測原理主要是量測在大氣中已知距離(通常介於 0.5 公里到 10 公里)的光傳送量。藉由光源端傳送已知強度的光(transmitter)，並在接收端(receiver)進行光強度衰減的量測，轉成電子訊號後可以獲得每小時平均的消光係數，再經由換算可得能見度的視程距離。

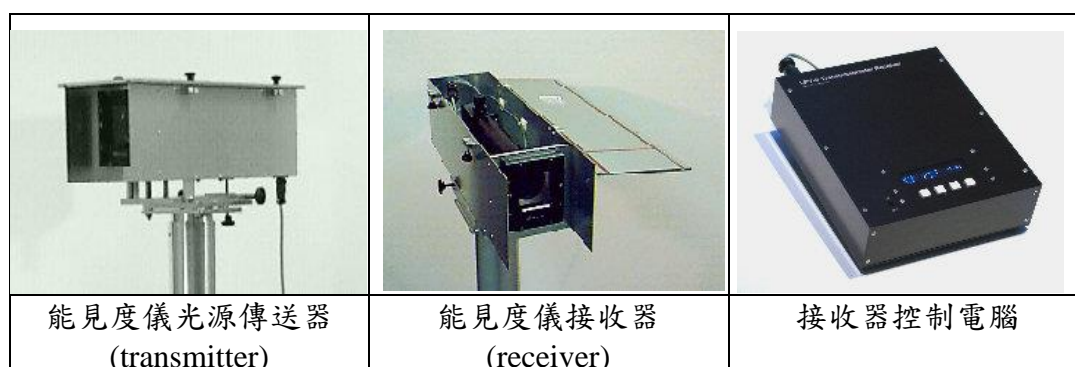


圖 2. 長距式能見度儀(LPV-3)主要單元

LPV-3 所發射的光源波長為 550 nm，可不分日夜維持高度準確性，最大有效觀測光徑達 20 公里，3 公里以上的光徑可計算氣膠消光係數，3 公里以下的光徑則還可用於霾害與起霧天氣狀況的觀測。隨著燈泡日益老化，為了保持光源的輸出穩定，儀器會慢慢增加電源的強度，當系統檢測到電源已經超過其上限，ER=2 將顯示在螢幕，表示需要更換燈泡。

類比訊號輸出資料可選擇訊號電壓對應消光係數或對應能見度。若藉由訊號線將資料以數位方式輸出為 ASCII 格式，資料包含時間、消光係數、能見度、原始計數值，系統觀測方式可由使用者根據實驗需求而選擇連續或定時循環模式，自動重啟功能以及備份系統可以確保儀器在斷電事件、電腦休眠等狀況後能夠恢復觀測。

LPV-3 的數據計算及輸出

Bscat：消光係數

$$\text{Bscat} = \frac{\ln\left(\frac{\text{count}}{\text{lcn}}\right)}{\text{path}}$$

count：儀器內部原始數據 internal raw instrument value

lcn：燈泡校正係數

path：光源傳送端至接收端兩點間距離(光徑)

VR：視程、能見度

VR = Vrc / Bscat

Vrc：視程常數(2% 對比時等於 3.912，5% 對比時等於 3)

3.3 水溶性離子分析方法(濾紙)

氣膠中的水溶性離子透過鐵氟龍濾紙進行收集，並以離子層析儀(Ion Chromatograph, IC)進行分析，分析其中水溶性離子，包含陰離子：硝酸根離子(NO_3^-)、亞硝酸根離子(NO_2^-)、硫酸根離子(SO_4^{2-})、氯離子(Cl^-)；陽離子：鈉離子(Na^+)、銨根離子(NH_4^+)、鉀離子(K^+)、鎂離子(Mg^{2+})及鈣離子(Ca^{2+})。

陰陽離子之檢量線，是以陰陽離子標準溶液依濃度由低至高依序注射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回歸檢量線，其線性迴歸係數 R^2 值超過0.995才予以使用。

氣膠水溶性離子分析萃取步驟如下：

1. 將濾紙剪開塞入塑膠萃取瓶中。
2. 加入10mL的去離子水(阻抗值 $>18.0 \text{ M}\Omega/\text{cm}$)。
3. 封緊瓶蓋，放入超音波震盪機震盪60分鐘，水溫須維持在 25°C 以下，防止揮發性成分揮發損失。
4. 搖晃後放置冰箱冰存24小時以上。

5. 利用孔隙為0.45 μm 、直徑25 mm薄膜濾紙的針頭過濾器，去除碎屑及非水溶性顆粒。

6. 以離子層析儀進行分析。

本文所使用之離子層析儀分析方法在 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的方法偵測極限分別為 $0.006 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.003 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.006 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.006 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.002 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.004 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.003 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.005 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.003 \mu\text{g}/\text{m}^3$

第四章 結果與討論

4.1 夏季與冬季採樣期間大氣環境

圖 3 為沙鹿、西屯與竹山夏季採樣期間溫度、相對濕度、風向與風速的逐時變化，7 月 8 日前受西南風影響，每日皆有降雨，竹山因位處內陸地區且受到山勢地形影響，風向較不穩定，風速為三地最弱，但仍有日間風速較夜間高的趨勢。沙鹿與西屯受南風天氣系統影響，風向日夜變化小，沙鹿風速較西屯高，西屯風速呈現日間高於夜間的變化。溫度與相對濕度皆呈現日夜變化，三地日間最高溫逐漸升高，日間最低相對濕度則逐漸降低。7 月 9 日至 11 日受到瑪莉亞颱風影響，採樣暫停。7 月 12 日後受到本地海陸環流影響，三地的氣象因子皆呈現明顯日夜變化趨勢，日間為高溫且相對低濕的大氣環境，且風向介於北風至西北風之間，日間最高風速為沙鹿 > 西屯 > 竹山，顯示日間大氣環境可提供氣膠伴隨海風由沿海地區向內陸地區傳輸的有利狀況；但夜間低溫、潮濕與低風速的滯留大氣環境，則導致大氣污染物的累積。7 月 17 起逐漸受到山神颱風外圍環流影響，日間風速增強，大氣擴散效率提高。

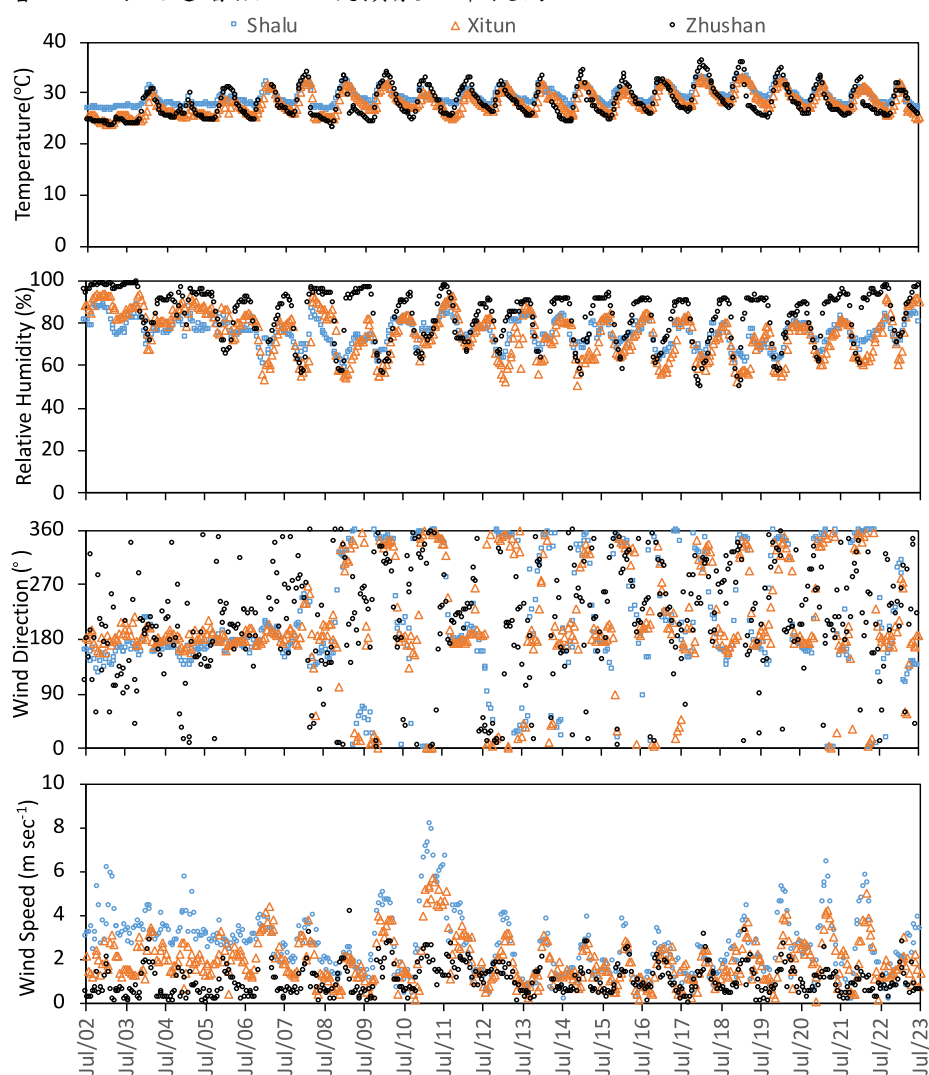


圖 3. 2018 年夏季採樣期間氣象因子逐時變化

圖 4 為三地點在冬季採樣期間的氣象因子逐時變化，12 月 5 日至 18 日主要受東北季風影響，大氣溫度與相對濕度呈現日夜變化趨勢，但整體溫度偏低且相對濕度偏高。沙鹿與西屯皆受北風風場影響，多數時間風速高於 2 m sec^{-1} ，風向與風速皆無明顯日夜變化；位處內陸地區的竹山因地形屏蔽效應，風速最低，風向介於西風至東北風之間，日夜變化趨勢不明顯，大氣擴散效率相較於沿海與都會地區差。大氣環境在其餘冬季採樣時間為本地海陸環流所主導，氣象因子具有日夜變化趨勢，日間來自西方與北風的海風在較高風速下將污染物向內陸傳輸，受到地形影響，風速隨傳輸距離減弱，竹山風速較其他兩站為低；夜間為低溫、高濕與低風速的大氣環境，有利於污染物累積與異相反應進行。

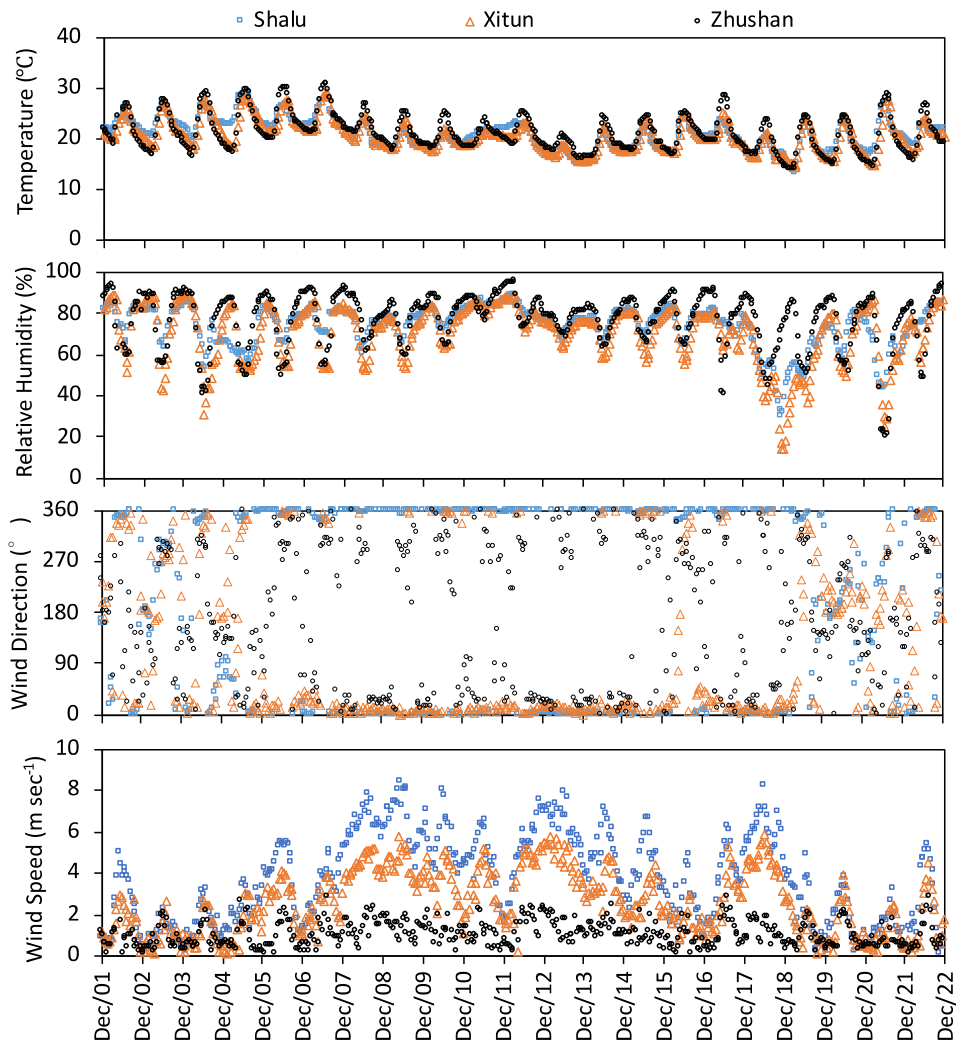


圖 4. 2018 年冬季採樣期間氣象因子逐時變化

4.2 不同大氣環境下氣膠水溶性離子特性

圖 5 與圖 6 分別顯示夏季與冬季採樣期間在沙鹿、中山醫大與竹山的粗細粒徑氣膠水溶性離子濃度，7 月 9 至 12 日受颱風影響中斷採樣。依據氣象因子可將採樣期間大氣環境辨別為夏季西南季風、夏季本地海陸環流、冬季東北季風與冬季本地海陸環流，四種類型的氣膠水溶性離子特性分別探討如下：

4.2.1 夏季西南季風影響期間

在 7 月 3 至 8 日夏季西南季風影響期間(圖 5)，未有境外污染物伴隨來自南海的氣團移入，且夏季大氣擴散效率佳，期間每日又有零星降雨， NH_4^+ 、 NO_3^- 與 SO_4^{2-} 二次水溶性離子(secondary soluble ions)在粗細粒徑的濃度皆低，同一地點的細粒徑離子濃度略高於粗粒徑離子濃度，比較沿海、都會與內陸地區的離子濃度無明顯差異。海鹽相關水溶性離子(Na^+ 、 Cl^-)濃度在粗粒徑高於細粒徑，隨者與海距離的增加，海鹽相關離子濃度逐漸遞減，但有時因受到降雨的影響，導致三地點的離子濃度差異不大。 K^+ 在中山醫大與竹山主要分佈在粗粒徑，夜間濃度較日間濃度高，且內陸地區濃度較高； K^+ 在沙鹿未有明顯日夜與粗細粒徑濃度變化趨勢。 Mg^{2+} 與 Ca^{2+} 在此期間濃度偏低，除 7 月 4 日至 5 日竹山細粒徑 Mg^{2+} 可能因受鄰近污染排放影響有較高濃度外。在受夏季西南季風影響期間，沙鹿、中山醫大與竹山未有上下風的傳輸關係，僅海鹽相關離子隨離海距離的增加而濃度遞減。

4.2.2 夏季本地海陸環流影響期間

7 月 13 至 22 日受到本地海陸環流的影響，污染物伴隨海陸環流傳輸，海鹽離子主要分佈在粗粒徑，在三地點的粗粒徑 Na^+ 濃度依序為沙鹿 > 中山醫大 > 竹山。粗粒徑 Cl^- 濃度亦呈現隨氣團深入內地而濃度逐漸降低的趨勢，竹山粗粒徑 Cl^- 濃度較其他兩地點為低，此外在三地點部分同一時段樣品的粗粒徑 Cl^- 濃度低於 $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ 。竹山在 7 月 15 與 17 夜間測得高濃度細粒徑 Cl^- 濃度，因同一樣品亦測得較高濃度的細粒徑 K^+ ，推測可能來自鄰近人為農廢燃燒污染排放。二次水溶性離子中， NH_4^+ 與 SO_4^{2-} 主要分佈在細粒徑，並且有相似的濃度變化趨勢，因光化反應與人為活動排放在日間高於夜間，且夏季夜間邊界層壓縮效應不明顯，整體而言， NH_4^+ 與 SO_4^{2-} 在沙鹿與中山醫大的日間濃度略高於夜間濃度。竹山位處下風的內陸地區，氣團傳輸與累積的貢獻增加， NH_4^+ 與 SO_4^{2-} 呈現濃度遞增且無明顯日夜變化趨勢，竹山 NH_4^+ 與 SO_4^{2-} 濃度至 7 月 15 夜間已較沙鹿與中山醫大高。7 月 17 日起逐漸受到颱風外圍環流影響，三地點的 NH_4^+ 與 SO_4^{2-} 濃度皆逐漸降低，且濃度在日間略高於夜間。 NO_3^- 在沙鹿與中山醫大主要分佈在粗粒徑，但竹山 NO_3^- 在高濃度期間主要來自細粒徑微粒的貢獻， NO_3^- 在粗細粒徑分佈除了可能受到污染源排放影響，粗粒徑海鹽吸附硝酸後，釋出 HCl ，並同時生成粗粒徑 NaNO_3 。7 月 15 至 17 日高濃度期間，夜間 NO_3^- 濃度高於日間 NO_3^- 濃度，其餘期間則為日間濃度高於夜間濃度。

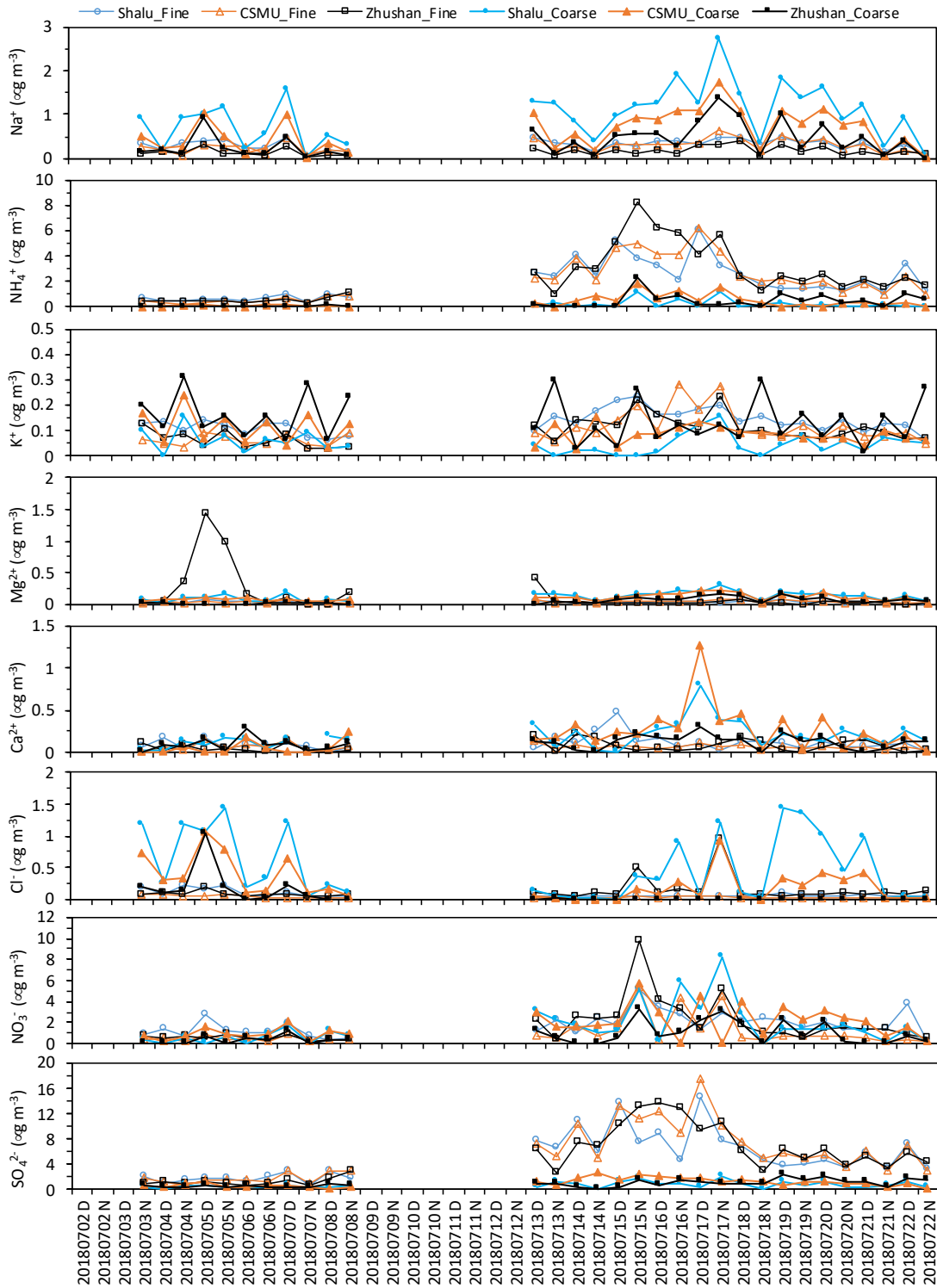


圖 5. 2018 年夏季採樣期間水溶性離子粗細粒徑日夜濃度變化

4.2.3 冬季東北季風影響期間

圖 6 顯示 12 月 5 日至 18 日冬季東北季風影響期間，海鹽相關離子 Na^+ 主要分佈在粗粒徑，因日間海風傳輸增強， Na^+ 濃度在日間高於夜間，在地點分布的比較上，沙鹿因位處沿海地區測，微粒中 Na^+ 濃度最高，竹山與中山醫大 Na^+

濃度相似。 Mg^{2+} 與 Na^+ 有相同粒徑、地點分布與日夜濃度的趨勢變化，此一期間 Mg^{2+} 可視為來自海鹽的傳輸。 Cl^- 在沙鹿主要分佈在粗粒徑，且日夜濃度變化趨勢與 Na^+ 具一致性，顯示與海鹽傳輸有關；但粗粒徑 Cl^- 在中山醫大與竹山多數時間濃度偏低，除12月5日與15日的夜間及16日的日間。竹山細粒徑 Cl^- 在12月8日的日間具有較平日高的濃度，可能與鄰近人為污染排放有關。因東北季風風速增強，大氣擴散增強，且未有境外污染傳輸的情況下，粗細粒徑 NH_4^+ 、 NO_3^- 與 SO_4^{2-} 濃度皆低，但風速減弱，細粒徑濃度隨即增加。比較三地點的濃度差異，細粒徑 NH_4^+ 、 NO_3^- 與 SO_4^{2-} 多數時間在竹山較其餘兩地點高，中山醫大與竹山在相同時段可觀測到濃度同步由低濃度增加，在達到濃度峰值後，竹山相較中山醫大觀測濃度的遞減幅度小，竹山仍可維持在相對較高的濃度，主要原因應與污染物往下風處傳輸及大氣擴散差導致污染物累積有關。 Ca^{2+} 主要分布在粗粒徑，污染源來自塵土及人為活動的揚塵，在東北季風影響期間，較高風速雖可導致揚塵增加，但大氣擴散效率佳抑制大氣中 Ca^{2+} 累積，粗粒徑 Ca^{2+} 在沙鹿與竹山具日間較夜間濃度高的相似變化趨勢，中山醫大因鄰近地區的土地開發活動， Ca^{2+} 濃度趨勢較不一致。

4.2.4 冬季本地海陸環流影響期間

冬季本地海陸環流發生在非東北季風影響期間，由於缺乏明確導引風向與風速偏弱，海鹽離子貢獻降低，但人為污染相關離子的貢獻增加。海鹽相關離子中， Na^+ 與 Mg^{2+} 具有相似的趨勢，在粒徑分佈上主要在粗粒徑，在地點分佈上，濃度由高至低依序為沙鹿 > 中山醫大 > 竹山，日夜間濃度則因日間較強海風傳輸而濃度較高；然而 Cl^- 濃度趨勢卻不同，12月5日前粗細粒徑 Cl^- 濃度偏低，部分時段細粒徑濃度高於粗粒徑濃度，粗粒徑 Cl^- 無明確地點分佈的差異，12月18日後，沙鹿與中山醫大的粗粒徑 Cl^- 濃度略為提高，但仍與 Na^+ 及 Mg^{2+} 的濃度趨勢不一致，可能原因除海鹽貢獻減少，海鹽氣損失機制將粗粒徑 $NaCl$ 中 Cl^- 反應成氣相 HCl 移除。二次水溶離子 NH_4^+ 、 NO_3^- 與 SO_4^{2-} 仍主要分佈在細粒徑，且夜間濃度高於日間濃度，細粒徑 NH_4^+ 與 NO_3^- 具有相似的濃度變化趨勢。二次水溶性離子的粗粒徑濃度分析結果顯示三種離子間一致性皆較細粒徑濃度低，粗粒徑 NO_3^- 濃度相對於東北季風影響期間高，在沙鹿與中山醫大的夜間濃度高於日間濃度，粗粒徑 SO_4^{2-} 無地點間分佈差異且相似於東北季風影響期間的濃度，粗粒徑 NH_4^+ 濃度變異則介於兩者之間。生質燃燒為細粒徑 K^+ 的主要污染源，細粒徑 K^+ 與細粒徑 NO_3^- 具有相似的濃度變異趨勢，顯示此一期間部分細粒徑 NO_3^- 來自生質燃燒。粗粒徑 Ca^{2+} 在12月17日後發生較高濃度，尤其在沙鹿與中山醫大，有鑒於風速並不高，日間相對濕度低於50%，可能原因為乾燥地表有利於揚塵發生。

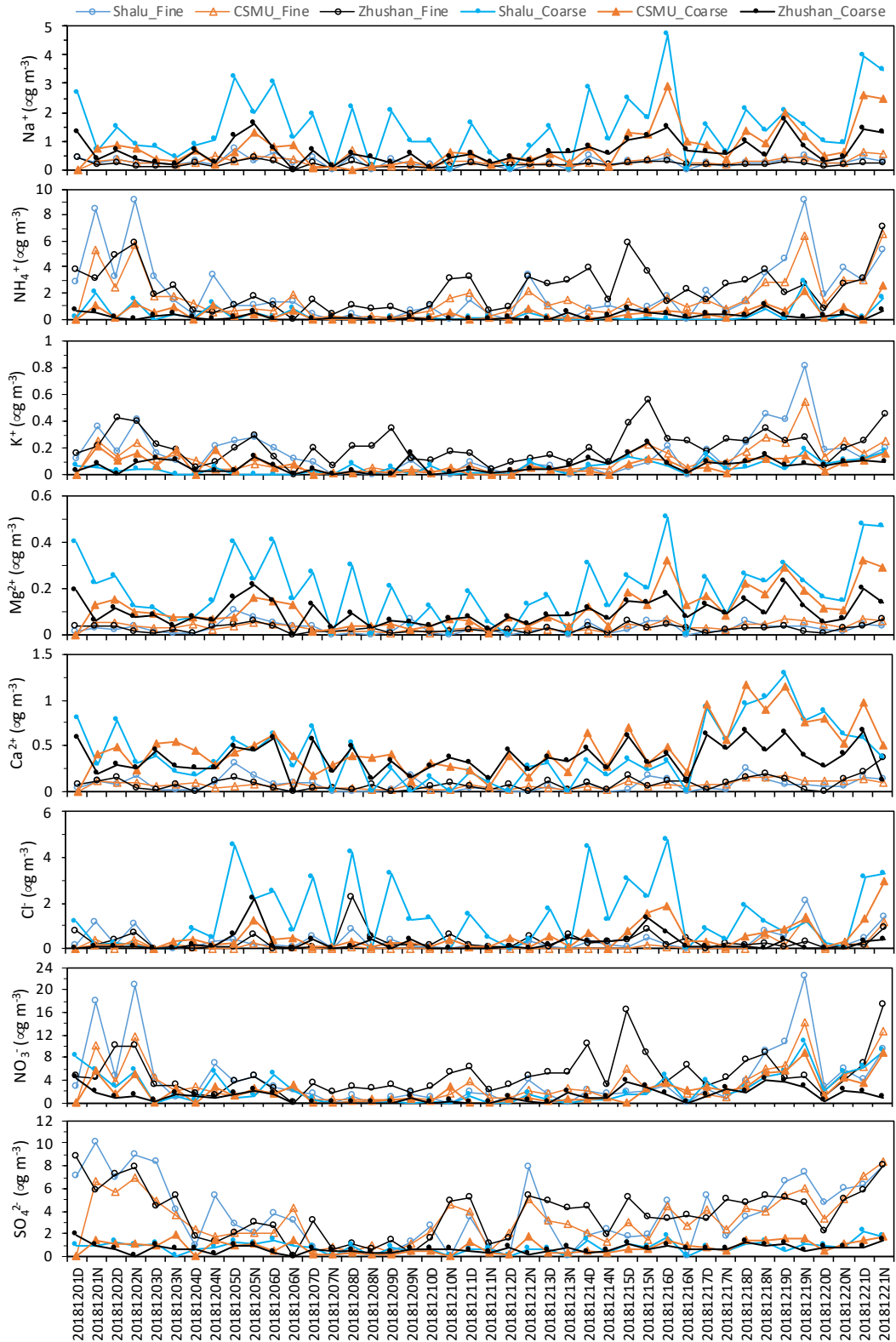


圖 6. 2018 年冬季採樣期間水溶性離子粗細粒徑日夜濃度變化

4.3 硝酸鹽與海鹽氣損失的關聯

本研究應用海鹽氣膠為海風傳輸的化學指標，當海風由沿海地區(沙鹿)穿越市區(中山醫大)進入內陸地區(竹山)，NaCl 海鹽中的 Na^+ 可視為判別海風傳輸的

指標物種，同時 NaCl 氣膠在傳輸的過程中可被 HNO₃ 及 H₂SO₄ 酸性氣體沉降於氣膠表面，NaCl 中的 Cl⁻ 可被酸性氣體以 HCl 的形式置換造成 NaCl 海鹽的氣損失。Ghosh et al. (2020) 依據大氣中 NH₃、H₂SO₄ 與 HNO₃ 的含量與可發生中和反應提出導致 NaCl 氣膠氣損失的五種可能途徑與產物，本研究假設大氣中 NH₄⁺/SO₄²⁻ 莫爾當量比為 1.5 的條件下估算 NaCl 氣膠傳輸經過沿海、市區及內陸地區與酸性物質反應造成氣膠組成的改變，當酸性氣體莫爾當量總和大於 NH₄⁺ 與 K⁺ 的莫爾當量總和，此時剩餘的酸性氣體可與海鹽氣膠反應將 Cl⁻ 置換出。圖 7 為夏季採樣期間日夜殘餘硝酸鹽與海鹽氣損失在粗細粒徑的分析，由於 NaCl 海鹽主要分佈在粗粒徑範圍，沿海地區與市區粗粒徑氣膠中的氣損失與剩餘 NO₃⁻ 在日間與夜間皆有明顯相關，其中中山醫大夜間可能受到鄰近污染源影響出現單一離群值，若扣除該點數據，兩者 R² 可達 0.92。竹山可能因另受到其他污染源的影響，同時內陸地區可能受海風傳輸影響微弱，兩者相關性不佳或僅有少數的可用觀測數據。圖 8 為冬季採樣期間日夜殘餘硝酸鹽與海鹽氣損失在粗細粒徑的分析，除沿海地區夜間的分析結果，硝酸鹽與海鹽氣損失在粗粒徑的相關性高於細粒徑，日間略高於夜間，並隨海風傳輸影響減弱而相關性降低。整體而言，夏季光化反應強，二次衍生氣膠生成率高，但濾紙採樣可能受高溫影響造成硝酸鹽揮發，此一不確定性使得日間的相關性略低於夜間，夏季採樣期間在西南季風與海陸環流影響下，海風傳輸對於內陸地區的影響輕微，亦可能受到其他污染源的影響，殘餘硝酸鹽與海鹽氣損失間無明顯相關。冬季受東北季風影響，整體風速較夏季高，殘餘硝酸鹽與海鹽氣損失的相關性在三處點皆可發現，日夜間相關性的差異不大，但較夏季相關性低。上述結果顯示，海鹽傳輸在臺灣中部地區不管在夏季或冬季是普遍發生的現象，且海鹽可與酸性物質反應導致氣膠組成的改變，此一氣膠化學組成的改變對二次污染物生成與大氣能見度衰減需有更深入的後續探究。

4.4 夜間殘留硝酸鹽與含氯氣膠對於隔日臭氧濃度的關係

近來的研究提出都會區夜間 N₂O₅ 與含 Cl 氣膠可生成 ClNO₂，隔天日出後，ClNO₂ 光解後釋出的 Cl 自由基可導致 O₃ 污染事件的發生。本研究雖缺乏合適量測設備無法直接量測 N₂O₅ 與 ClNO₂，但依生成反應機制，假設以殘留硝酸鹽扣除海鹽 Cl 損失的最終硝酸鹽表示氣膠中 N₂O₅ 的可能含量，經氯損失仍有殘留 Cl 的氣膠為含 Cl 氣膠，圖 9 顯示都會區冬季夜間最終硝酸鹽、隔天日間 O₃ 濃度與粗粒徑氣膠中 Cl⁻ 濃度關係，夜間最終硝酸鹽的濃度正比於隔天日間 O₃ 濃度，且氣膠中 Cl⁻ 濃度增加亦促使 O₃ 濃度提高，顯示都會污染中 HNO₃ 或 NO₃⁻ 氣膠與海鹽中 Cl⁻ 的反應對於隔日臭氧的生成有相當貢獻，以往常被忽略的海鹽氣膠在都會污染情況下，因氣膠組成的化學特性改變，可能加劇 O₃ 與二次衍生污染物的生成。

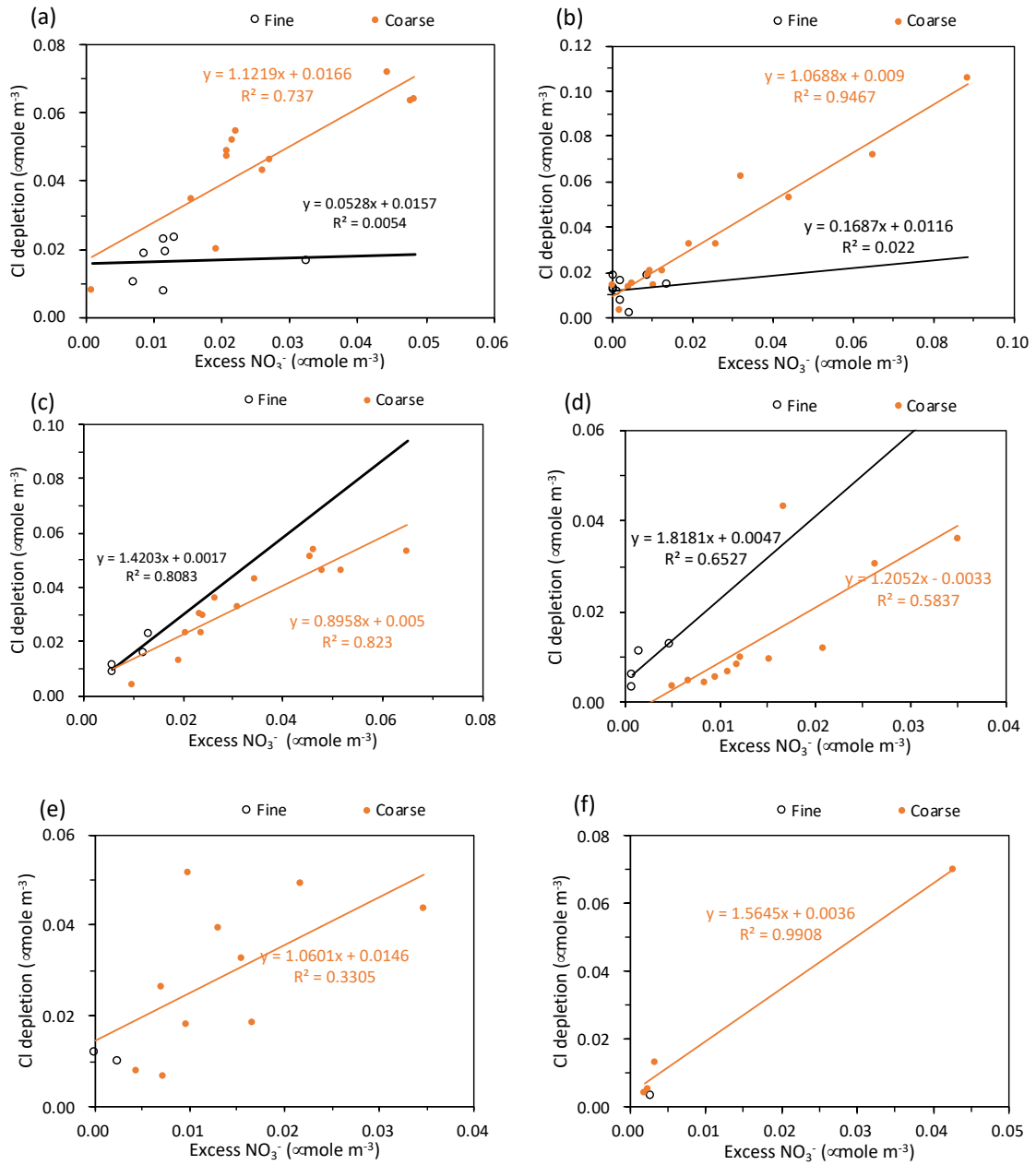


圖 7. 沙鹿、中山醫大與竹山 2018 夏季採樣期間日夜粗細粒徑硝酸鹽與海鹽氣損失關聯。(a)沙鹿日間(b)沙鹿夜間(c)中山醫大日間(d)中山醫大夜間(e)竹山日間(f)竹山夜間。

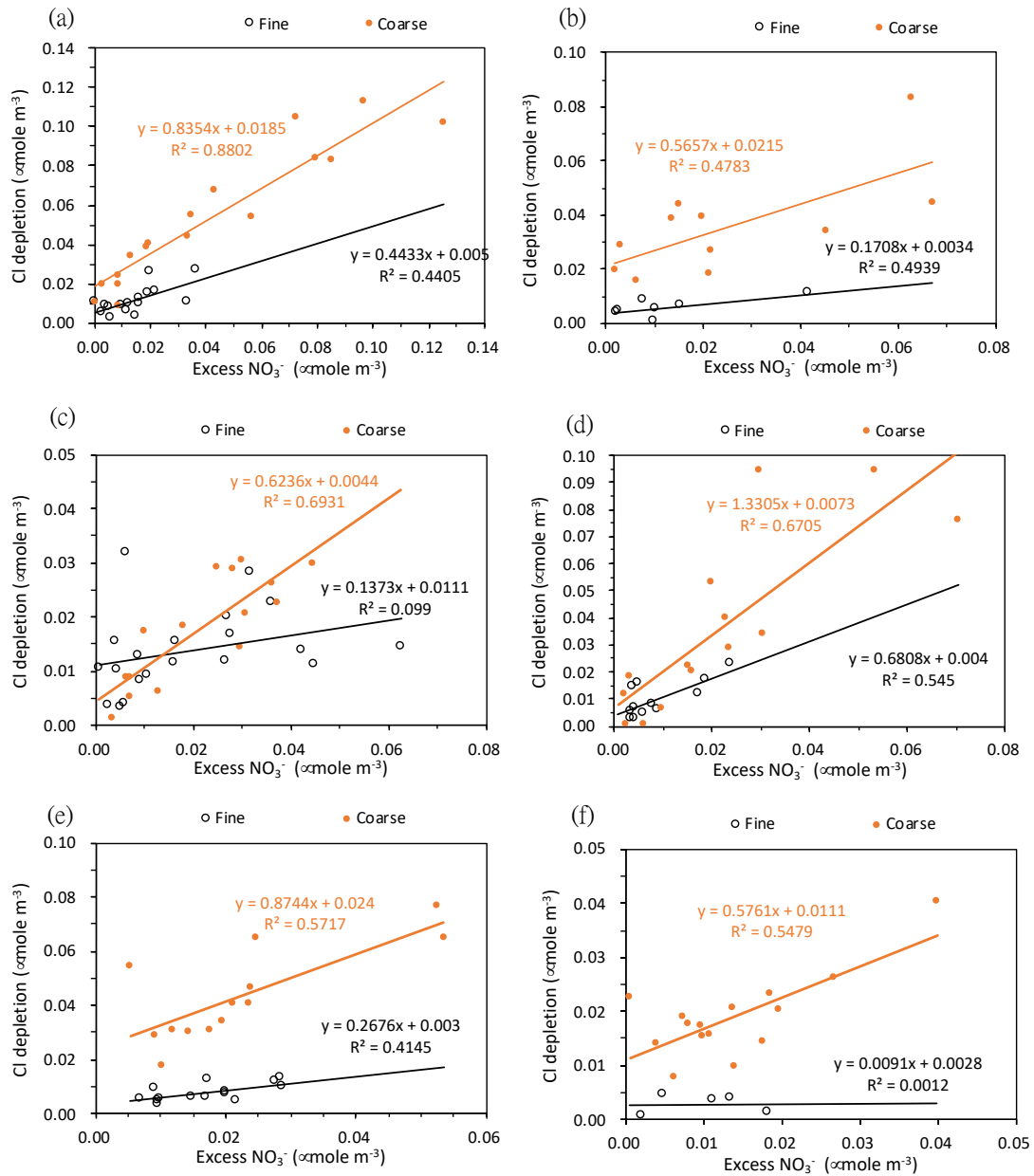


圖 8. 沙鹿、中山醫大與竹山 2018 冬季採樣期間日夜粗細粒徑硝酸鹽與海鹽氣損失關聯。(a)沙鹿日間(b)沙鹿夜間(c)中山醫大日間(d)中山醫大夜間(e)竹山日間(f)竹山夜間。

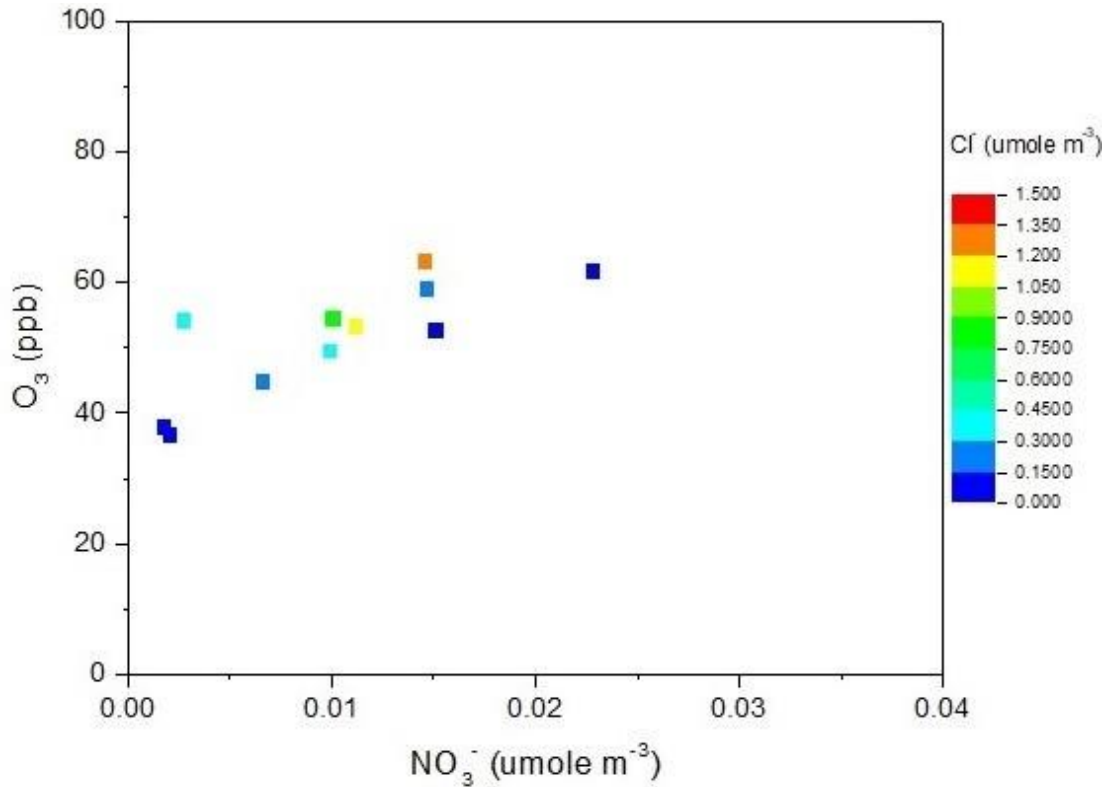


圖 9. 夜間最終殘留硝酸鹽與含氣氣膠對於隔日臭氧濃度的關係。

4.5 都市氣膠硝酸鹽對於能見度的影響

本計畫另於 2020 年 2 月至 3 月於中山醫大逐時同步觀測氣膠離子組成與大氣能見度，分析不同相對溼度範圍內，比較高硝酸鹽相對硫酸鹽比值時期對於大氣能見度的迴歸關係，評估硝酸鹽比例的增加是否導致大氣能見度的衰減。

觀測期間主要風向以北風、西北風以及海陸風向影響為主。冬季天氣型態可區分成傳輸與滯留類型。傳輸型天氣盛行北風且風速較快，溫度及濕度明顯下降；滯留型天氣日夜風場交替且溫濕度呈現日夜變化。採樣期間傳輸型態為 2 月 26 日到 28 日、3 月 1 日到 2 日、4 日到 5 日、13 日到 14 日。其餘時間為海陸風為主的滯留型天氣。採樣初期寒流通過中部氣溫偏低，2 月 19 日後鋒面減弱，氣溫逐漸回復且風向改為以海陸風為主的日夜型態(圖 10)。在圖 11 中可發現 23 日至 25 日因鋒面減弱導致污染物累積， $PM_{2.5}$ 、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度飆升，同時消光係數也劇烈增加；26 日受鋒面影響，夜間風速升高，風向以偏北風為主，水溶性離子與 $PM_{2.5}$ 濃度下降；28 日回復海陸風天氣型態，污染物濃度呈現日夜變化(白天風速高，污染物濃度下降；夜間風速較低，污染物濃度逐漸累積升高)。3 月 2 日東北季風增強，空氣品質改善；6 日大陸冷氣團減弱、風速降低、污染物累積，消光係數與水溶性離子慢慢上升；11 日到 13 日風速較弱， $PM_{2.5}$ 與水溶性離子濃度有累積的現象。

當發生高 $PM_{2.5}$ 濃度事件時， NO_3^- 比起 SO_4^{2-} 有顯著上升的現象，同期間消光係數也發生惡化的情形。為了探討 NO_3^- 與 SO_4^{2-} 競爭對於大氣消光係數改變的影響

響，以消光係數與 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 逐時圖觀察採樣期間的變化現象。圖12為消光係數與 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 逐時圖，可明顯發現 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 上升時，消光係數也隨之增長。為了進一步瞭解不同相對濕度下 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 的增加對於大氣能見度衰減的影響，本研究將消光係數、 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 及相對濕度繪製成色階散佈圖(圖13)， $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值的增加可導致消光係數的增加，在相同 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值下，消光係數亦隨相對濕度增加有正向增加的趨勢。 NO_3^- 相較於 SO_4^{2-} 具有更低的潮解相對濕度，氣膠潮解後不僅質量與體積增加導致大氣能見度的衰減，更可能促使潮解氣膠經由異相反應與其他氣相污染物更快形成複雜的污染物，並加劇能見度的惡化。

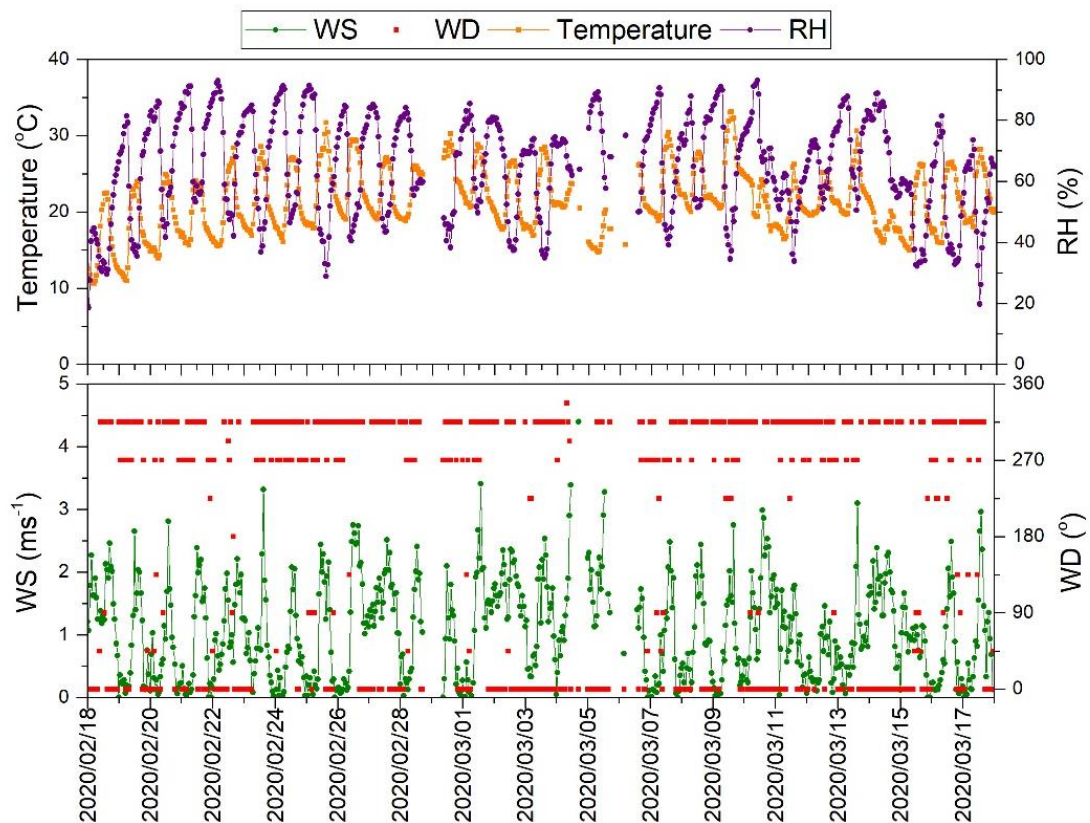


圖 10. 氣膠水溶性離子與大氣能見度同步觀測期間逐時氣象因子。

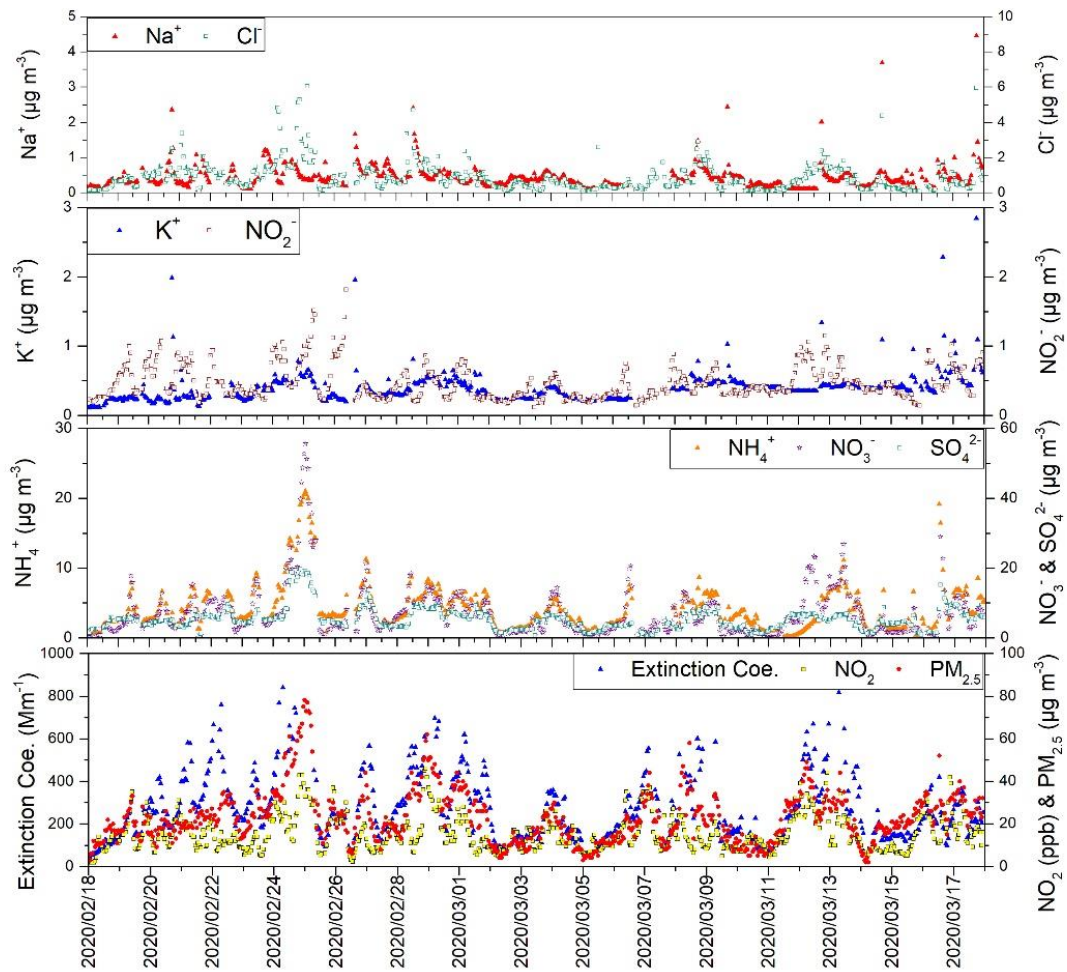


圖 11. 氣膠水溶性離子與大氣能見度同步觀測期間消光係數、 NO_2 、 $\text{PM}_{2.5}$ 與水溶性離子逐時圖。

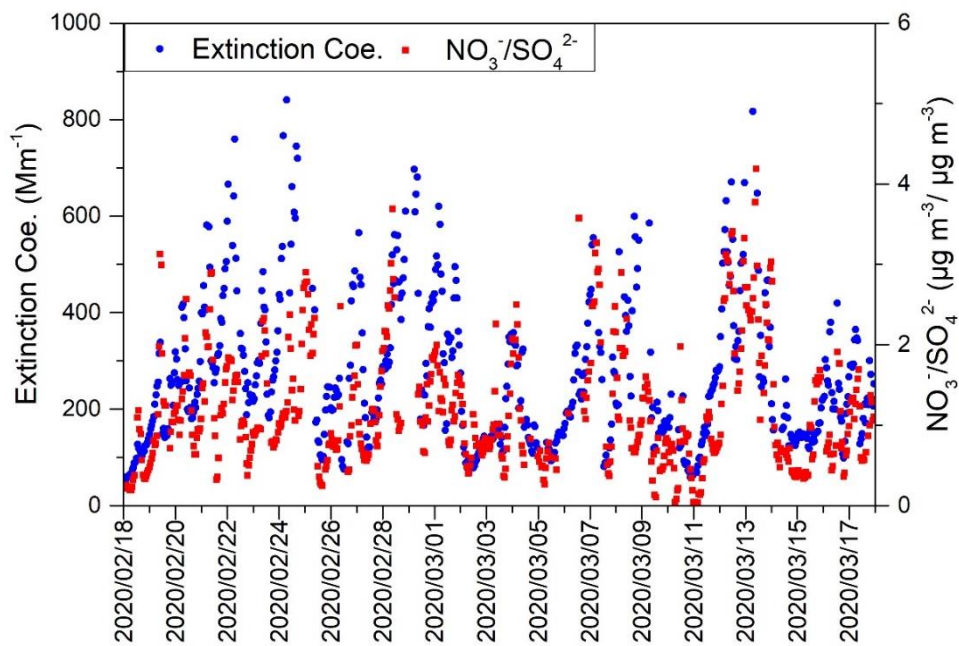


圖 12. 消光係數與 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 逐時分析。

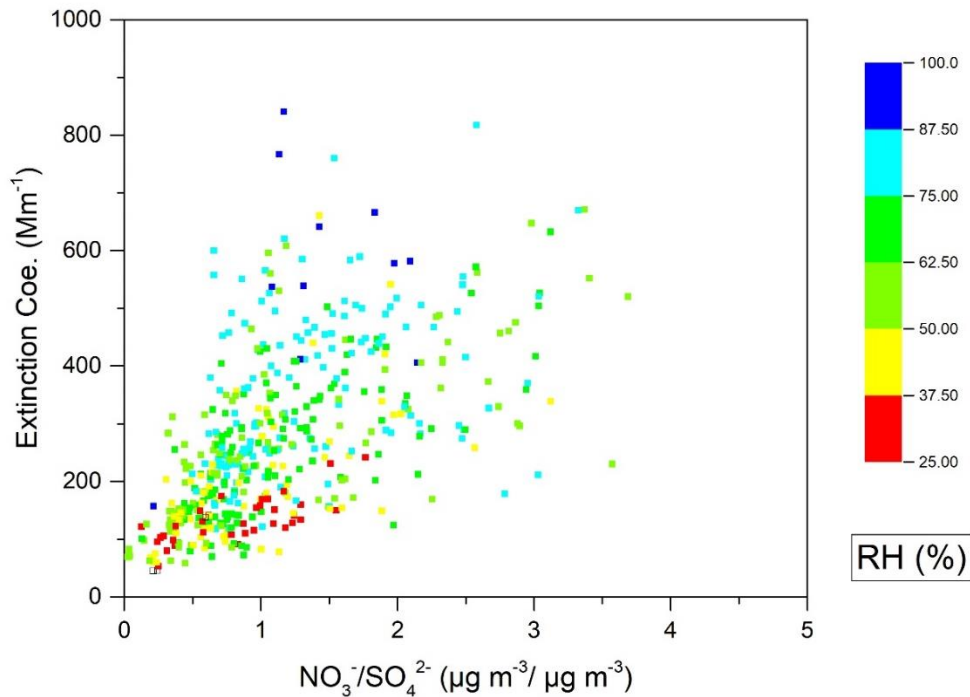


圖 13. 消光係數、 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 與相對濕度色階散佈圖

第五章 結論

1. 海鹽氣損失與氣膠殘留硝酸鹽具有相關性，且主要發生在粗粒徑氣膠，可能的反應機制為 HNO_3 與粗粒徑海鹽氣膠的異相反應，此一反應與海風傳輸強度、盛行風場風向與氣膠化學組成有關，夏季風速較低且部分時段受到西南季風影響，竹山氣損失反應不同於沙鹿與中山醫大，冬季風速強，可發現海鹽氣損失效應的強度由沿海地區向內陸低區遞減。
2. 海鹽傳輸在臺灣中部地區不管在夏季或冬季是普遍發生的現象，且海鹽可與酸性物質反應導致氣膠組成的改變，此一氣膠化學組成的改變對二次污染物生成與大氣能見度衰減需有更深入的後續探究。
3. 冬季夜間都會區最終殘留 NO_3^- 濃度與粗粒徑氣膠中殘留 Cl^- 濃度正比於隔天日間 O_3 濃度，此一觀測結果可能與夜間 N_2O_5 與含氯氣膠異相水解產物 ClONO_2 的光解作用有關， ClONO_2 導致夜間硝酸鹽形成，其光解後 Cl 自由基可促使隔天日間 O_3 快速生成。但目前對於都會嚴重污染下，海鹽氣膠與 N_2O_5 異相水解反應與對空氣品質影響的瞭解仍不足。
4. 中部地區當發生高 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度事件時， NO_3^- 比起 SO_4^{2-} 有顯著上升的現象， NO_3^- 相較於 SO_4^{2-} 具有更低的潮解相對濕度，氣膠潮解後不僅質量與體積增加導致大氣能見度的衰減，更可能促使潮解氣膠經由異相反應與其他氣相污染物更快形成複雜的污染物，本研究觀測結果顯示 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值的增加可導致消光係數的增加，在相同 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比值下，消光係數亦隨相對濕度增加有正向增加的趨勢。

第六章 參考文獻

- Allen, G.A., Cardoso, A.A., Rocha, G.O.D., 2004. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. *Atmospheric Environment* 38, 5025-5038.
- Baker, A.K., Sauvage, C., Thorenz, U.R., van Velthoven, P., Oram, D.E., Zahn, A., Brenninkmeijer, C.A.M., Williams, J., 2016. Evidence for strong, widespread chlorine radical chemistry associated with pollution outflow from continental Asia. *Scientific Reports* 6, 36821
- Behnke, W., George, C., Scheer, V., Zetzsch, C., 1997. Production and decay of ClNO₂ from the reaction of gaseous N₂O₅ with NaCl solution: Bulk and aerosol experiments. *Journal of Geophysical Research - Atmosphere* 102 (D3), 3795–3804.
- Bertram, T. H.; Thornton, J. A., 2009. Toward a general parameterization of N₂O₅ reactivity on aqueous particles: the competing effects of particle liquid water, nitrate and chloride. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9 (21), 8351–8363.
- Cha, J.W., Shin, B., Ko, H.J., Lim, Y.K., Ryoo, S.B., 2020. Water-soluble ionic characteristics of aerosols in the marine boundary layer over the Yellow Sea during the KORUS-AQ campaign. *Asia-Pacific Journal of Atmospheric Sciences* 56, 467-483.
- Chen, W.N., Chen, Y.C., Kuo, C.Y., Chou, C.H., Cheng, C.H., Huang, C.C., Chang S.Y., Raman, M.R., Shang, W.L., Chuang T.Y., Liu, S.C., 2014. The Real-time Method of Assessing the Contribution of Individual Sources on Visibility Degradation in Taichung. *Science of the Total Environment* 497–498: 219–228.
- Cheng, M.T., Horng, C.L., Su, Y.R., Lin, L.K., Lin, Y.C., Chou, C.C., 2009. Particulate matter characteristics during agricultural waste burning in Taichung City, Taiwan. *Journal of Hazardous Materials* 165, 187-192.
- Feng, T., Bei, N., Zhao, S., Wu, J., Li, X., Zhang, T., Cao, J., Zhou, J., Li, G., 2018. Wintertime nitrate formation during haze days in Xi'an, China: a case study. *Asia Oceania Geosciences Society 15th Annual Meeting*, 03-08 Jun, Honolulu, Hawaii.
- Galindo, N., Nicolás, J. F., Yubero, E., Caballero, S., Pastor, C., Crespo, J., 2008. Factors affecting levels of aerosol sulfate and nitrate on the Western Mediterranean Coast. *Atmospheric Research* 88, 305–313.
- Ghosh, A., Roy, A., Das, S.K., Ghosh, S.K., Raha, S., Chatterjee, A., 2020. Identification of most preferable reaction pathways for chloride depletion from size segregated sea-salt aerosols: A study over high altitude Himalays, tropical urban metropolis and tropical coastal mangrove forest in eastern India. *Chemosphere* 245, 125673.

- Haskins, J.D., Jaeglé, L., Shah, V., Lee, B.H., Lopez-Hilfiker, F.D., Campuzano-Jost, P., Schroder, J.C., Day, D.A., Guo, H., Sullivan, A.P., et al., 2018. Wintertime Gas-Particle Partitioning and Speciation of Inorganic Chlorine in the Lower Troposphere Over the Northeast United States and Coastal Ocean. *Journal of Geophysical Research Atmosphere* 123, 12897–12916.
- Keene, W.C., Savoie, D.L., 1998. The pH of deliquesced sea-salt aerosol in polluted marine air. *Geophysical Research Letter* 25, 2181–2184.
- Li, Y.C., Shu, M., Ho, S.S.H, Yu, J.Z., Yuan, Z.B., Liu, Z.F., Wang, X.X., Zhao, X.Q., 2018. Effects of chemical composition of PM_{2.5} on visibility in a semi-rural city of Sichuan basin. *Aerosol and Air Quality Research* 18, 957-968.
- Li, Z., Hu, R., Xie, P., Wang, H., Lu, K., Wang, D., 2018. Intercomparison of in situ CRDS and CEAS for measurements of atmospheric N₂O₅ in Beijing, China. *Science of the Total Environment* 613-614, 131-139.
- Luo, L., Yao, X. H., Gao, H. W., Hsu, S. C., Li, J. W., Kao, S. J., 2016. Nitrogen speciation in various types of aerosols in spring over the northwestern Pacific Ocean. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16(1), 325-341.
- Luo, L., Zhang, Y.Y., Xiao, H.Y., Xiao, H.W., Zheng, N.J., Zhang Z.Y., Xie, Y.J., Liu, C., 2019. Spatial distributions and sources of inorganic chlorine in PM_{2.5} across China in winter. *Atmosphere* 10, 505.
- Park, S.S., Hong, S.B., Jung, Y.G., Lee, J.H., 2004. Measurements of PM₁₀ aerosol and gas-phase nitrous acid during fall season in a semi-urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 38, 293-304.
- Roberts, J. M., Osthoff, H. D., Brown, S. S., Ravishankara, A.R., Coffman, D., Quinn, P., Bates, T., 2009. Laboratory studies of products of N₂O₅ uptake on Cl- containing substrates. *Geophysical Research Letter* 36, L20808.
- Sasakawa, M., Uematsu, M., 2005. Relative contribution of chemical composition to acidification of sea fog (stratus) over the northern North Pacific and its marginal seas. *Atmospheric Environment* 39, 1357–1362.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA.
- Shen, H., Cheng, P.H., Yuan, C.S., Yang, Z.M., Hung, C.M., Ie, I.R., 2020. Chemical characteristics, spatiotemporal distribution, and source apportionment of PM_{2.5} surrounding industrial complexes in Southern Kaohsiung. *Aerosol and Air Quality Research* 20, 557-575.
- Tham, Y.J., Yan, C., Xue, L.K., Zha, Q.Z., Wang, X.F., Wang, T., 2014. Presence of high nitril chloride in Asian coastal environment and its impact on atmospheric photochemistry. *Chinese Science Bulletin* 59, 356–359.

- Von Glasow, R., Sander, R., 2001. Variation of sea salt aerosol pH with relative humidity. *Geophysical Research Letter* 28, 247–250.
- Wang, B., Chen, Y., Zhou, S., Li, H., Wang, F., Yang, T., 2019. The influence of terrestrial transport on visibility and aerosol properties over the coastal East China Sea. *Science of the Total Environment* 649, 652-660.
- Yan, C., Tham, Y.J., Zha, Q., Wang, X., Xue, L., Dai, J., Wang, Z., Wang, T., 2019. Fast heterogeneous loss of N_2O_5 leads to significant nighttime NO_x removal and nitrate aerosol formation at a coastal background environment of southern China. *Science of the Total Environment* 677, 637-647.
- Zhao, Y., Gao, Y., 2008. Acidic species and chloride depletion in coarse aerosol particles in the US east coast. *Science of Total Environment* 407, 541–547.
- Zou, J., Liu, Z., Hu, B., Huang, X., Wen, T., Ji, D., Liu, J., Yang, Y., Yao, Q., Wang, Y., 2018. Aerosol chemical compositions in the North China Plain and the impact on the visibility in Beijing and Tianjin. *Atmospheric Research* 201, 235-246.
- 李崇德、王家麟、周崇光、張士昱、蕭大智、莊銘棟、許文昌。108 年度細懸浮微粒($PM_{2.5}$)化學成分監測及分析計畫 期末報告，環保署。

108年度專題研究計畫成果彙整表

計畫主持人：張士昱		計畫編號：108-2111-M-040-003-				
計畫名稱：子計畫：空氣污染物在城市環境與森林生態系統之間的時空交互作用						
成果項目		量化	單位	質化 (說明：各成果項目請附佐證資料或細項說明，如期刊名稱、年份、卷期、起訖頁數、證號...等)		
國內	學術性論文	期刊論文	0	篇		
		研討會論文	0			
		專書	0	本		
		專書論文	0	章		
		技術報告	0	篇		
		其他	0	篇		
國外	學術性論文	期刊論文	0	篇		
		研討會論文	2		1. Chen, Y.C., Chang, C.C., Chen, W.N., Tsai, Y.C., Jhuang, Y.P., Chang, S.Y., Chang L.Y., 2020. Developing a Light-weight Aerosol Sampler Mounted in Unmanned Aerial Vehicles to Measure Vertical Distribution Characteristics of Chemical Species in PM2.5. AOGS 17th Annual Meeting, 6/28 ~ 7/04 2020, Hongcheon, Korea. (已接收，因疫情關閉研討會) 2. Lin, C.H., Chen Y.C., Jhuang, Y.P., Chang, S.Y., 2020. The Temporal and Spatial Interactions of Air Pollutants Among Coastal, Urban, and Inland Environments. AOGS 17th Annual Meeting, 6/28 ~ 7/04 2020, Hongcheon, Korea. (已接收，因疫情關閉研討會)	
		專書	0		本	
		專書論文	0		章	
		技術報告	0		篇	
		其他	0		篇	
參與計畫人力	本國籍	大專生	0	人次		
		碩士生	0			
		博士生	1		蘇子豪	
		博士級研究人員	0			
	專任人員	0				
	非本國籍	大專生	0			
		碩士生	0			

	博士生	0	
	博士級研究人員	0	
	專任人員	0	
<p style="text-align: center;">其他成果</p> <p>(無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>			