

# 大氣奈米氣膠微粒的物理化學觀測研究

中央研究院環境變遷研究中心 周崇光 張慶祖

## 一、大氣氣膠研究的重要性

氣膠微粒(Aerosols)是大氣中非氣態的關鍵成分之一，包括懸浮於大氣中的液態微滴和固態粒子。在自然大氣中，氣膠微粒可以直接散射或吸收源自太陽的短波輻射，因此在地球系統的能量平衡上扮演了十分重要的角色；此外，氣膠微粒是雲霧的凝結核，經由影響雲霧的形成機制和微物理性質，氣膠不僅以更複雜的過程間接影響地球的能量平衡，並且是影響水循環的核心因子之一[1]。

除了源自於火山爆發、揚塵、海水飛沫、以及自然的大氣化學過程，人類的許多行為也大幅增加了低層大氣（主要是邊界層內）的氣膠微粒濃度，近年有越來越多的研究結果顯示，大氣氣膠的濃度及成分變化可能對大氣層的能量平衡產生關鍵性的影響，然而，由於大氣氣膠的生命週期非常短，因此在全球的尺度中，氣膠的濃度和成分有非常大的時間與空間變異度；此外，由於對氣膠在大氣環境中的物理化學特性的瞭解仍然不夠充分，使得正確評估（計算）氣膠對大氣輻射能量收支的影響程度格外地困難[2]。另一方面，人為活動產生的氣膠微粒已被確認為影響公眾健康的主要空氣污染物，流行病學的調查顯示，暴露於高濃度的氣膠微粒可能誘發心血管和呼吸道疾病[3]，但是相關的毒理機轉至今仍不夠清楚，因空氣污染所衍生的社會及醫療成本也就難以精確的評估。此外，高濃度的氣膠可在大氣中形成霧霾並降低大氣能見度，除了影響景觀，嚴重的霧霾可干擾交通並進而影響區域的經濟活動，然而，科學界至今仍缺乏足夠的知識診斷霧霾的生成和傳輸現象。

由於氣膠微粒兼具影響氣候、空氣品質和公眾健康的能力，控制大氣中的氣膠濃度可對環境的永續發展產生顯著的“共同效益(co-benefits)”，尤其是氣膠微粒的大氣生命期遠短於溫室氣體，控制效益得以在較短的時程彰

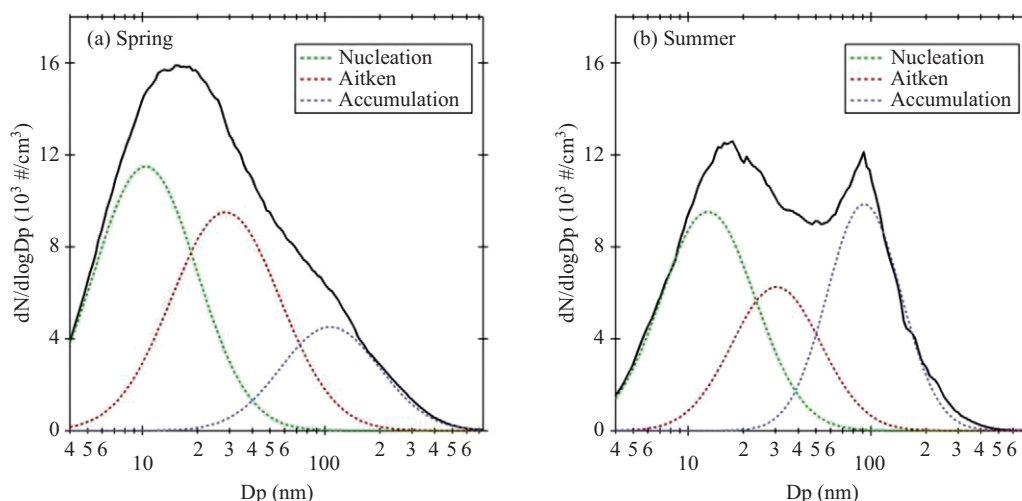
顯，因此強化對氣膠與霧霾的科學研究不僅是著眼於基礎科學的探索，並且具有極顯著的社會價值。

## 二、大氣氣膠的粒徑分布特徵

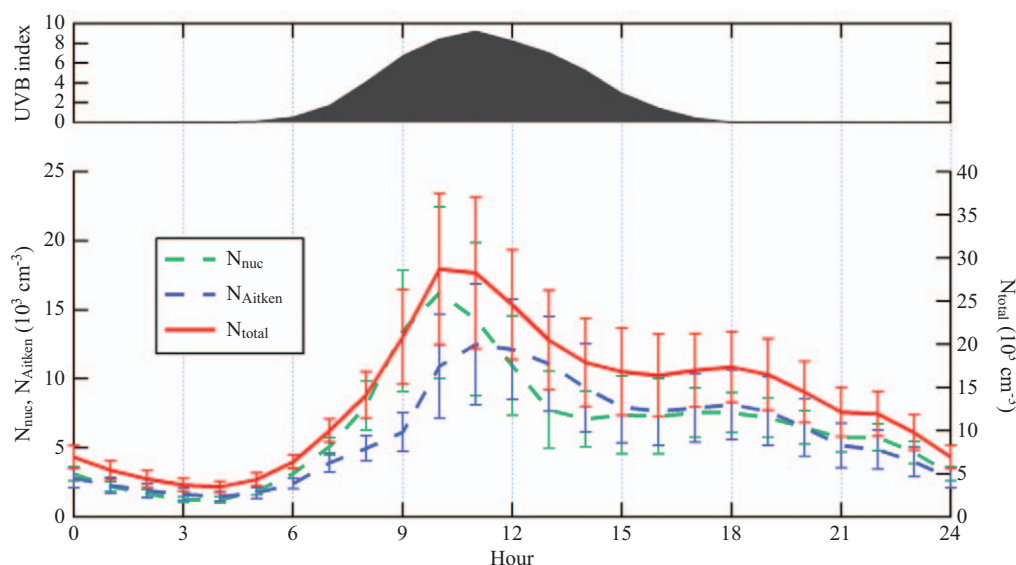
大氣氣膠的粒徑範圍雖然涵蓋甚廣，但是並非均勻分布在不同的粒徑尺度中，受到氣膠微粒的生成機制和氣膠在空氣中的動力行為所影響，大氣氣膠通常集中存在於幾個特定的粒徑區間。典型的大氣氣膠模型將氣膠分為「核凝模」(Nucleation mode)、「艾特肯模」(Aitken mode)和「累積模」(Accumulation mode)三個模組，並且各自符合對數常態分配函數[4]。「核凝粒子」是由氣態分子經由物理化學轉化生成，初生成的微粒直徑大約僅 1-2 nm，但是經由微粒間的碰撞膠結，或是低蒸氣壓分子的凝結過程，這些微粒可增長至 10 nm 甚至更大的粒徑範圍，成為較容易觀測到的「艾特肯粒子」(粒徑在 10-100 nm 的大氣氣膠微粒)，艾特肯粒子同樣可經由膠結或凝結成長至 100 nm 以上，成為「累積型微粒」。累積型微粒的粒徑範圍大約是 0.1-2  $\mu\text{m}$  之間，由於這個粒徑範圍的微粒受到各種清除機制的綜合作用效率最低，因而具有較長的大氣滯留時間。「累積型微粒」的另一個重要生成機制牽涉到複雜的氣/液相質傳過程，簡單地說，由於空氣中存在許多的微小水滴，氣體可溶入水滴中並經由複雜的液態化學反應形成新的溶質，這些水滴隨著空氣的動力和熱力過程會揮發而留下氣膠微粒。

## 三、台北市奈米氣膠濃度變異之觀測研究

都市化不僅是在有限的空間裡聚集了高密度的人口，同時也使得都市環境承受極高的空氣污染負荷。在大氣環境的研究中，「奈米氣膠」定義為直徑小於 100 nm 的微粒，因此涵蓋了「核凝模」和「艾特肯模」，為了避免和物理上更嚴格的奈米尺度混淆，有時也將這個粒徑範圍的氣



圖一 2013 年春季(a)及夏季(b)在台北市量測到的的氣膠粒徑譜，以及採用三階對數常態分布進行擬合的結果[6]。



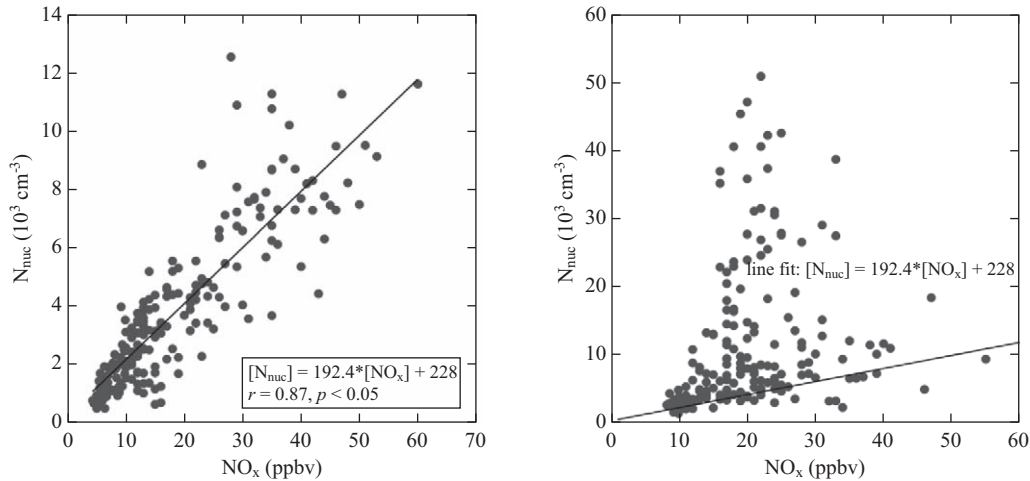
圖二 2012 年夏季觀測實驗期間台北市氣膠數目濃度及紫外線強度的日夜變化[7]。

膠稱為「超細微粒」(ultra-fine particles, UFPs)。UFPs 因數量眾多，對於大氣中的雲霧形成和輻射能量傳遞具有重要的影響，此外，也有研究顯示 UFPs 可以穿透細胞，較一般的微粒具有更高的生物毒性[5]。

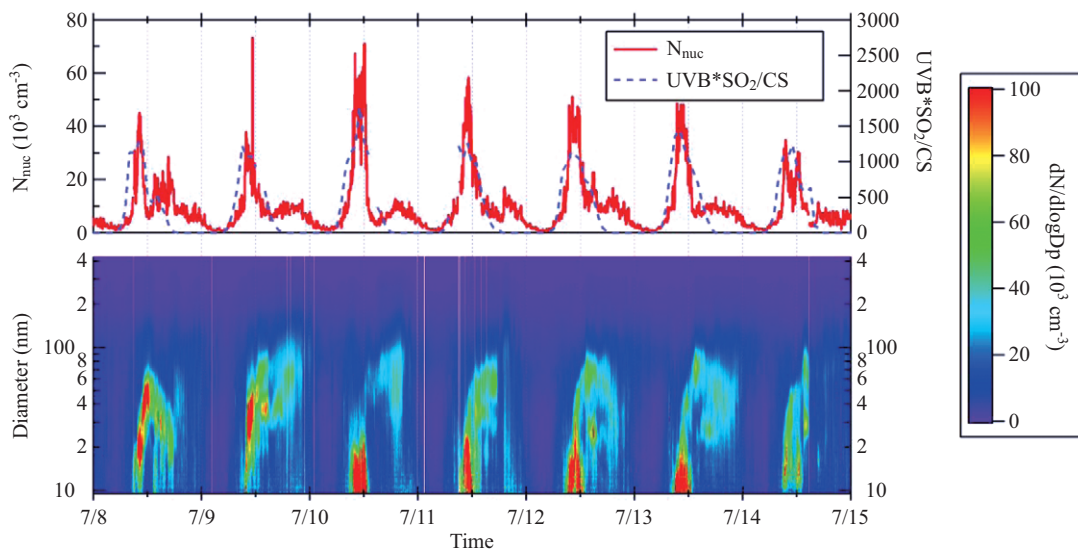
圖一為本研究於 2013 年春季及夏季在台北市量測到的的氣膠粒徑譜[6]，並且以三階的對數常態分布擬合出「核凝模」、「艾特肯模」和「累積模」，圖示資料除了呈現出三個模組的共通性，也顯示出大氣氣膠濃度與粒徑分布具有高度的季節性；另一方面，圖二則是以 2012 夏季的

觀測資料為例顯示一日間微粒數目濃度的高度變異以及和紫外線輻射量的關係[7]。

都市中「核凝粒子」的主要來源包括車輛引擎的高溫燃燒過程以及光化學反應產生的低蒸氣壓前驅物。圖三是以本研究在 2012 年夏季的研究資料為例，分析車輛排氣及光化學反應的相對強度[7]。首先在圖三(a)是採取夜間的觀測數據，空氣中核凝粒子的數目濃度與氮氧化物( $\text{NO}_x$ )濃度間呈現顯著的線性相關，由於車輛排氣是都市環境中最主要的  $\text{NO}_x$  來源，圖三(a)間接證明車輛排氣提供了一個都市環境中核凝粒



圖三 台北市核凝粒子濃度與  $\text{NO}_x$  濃度在夜間（左圖）與日間（右圖）的相關性。右圖中的直線為依據左圖中線性迴歸模型的推估結果[7]。



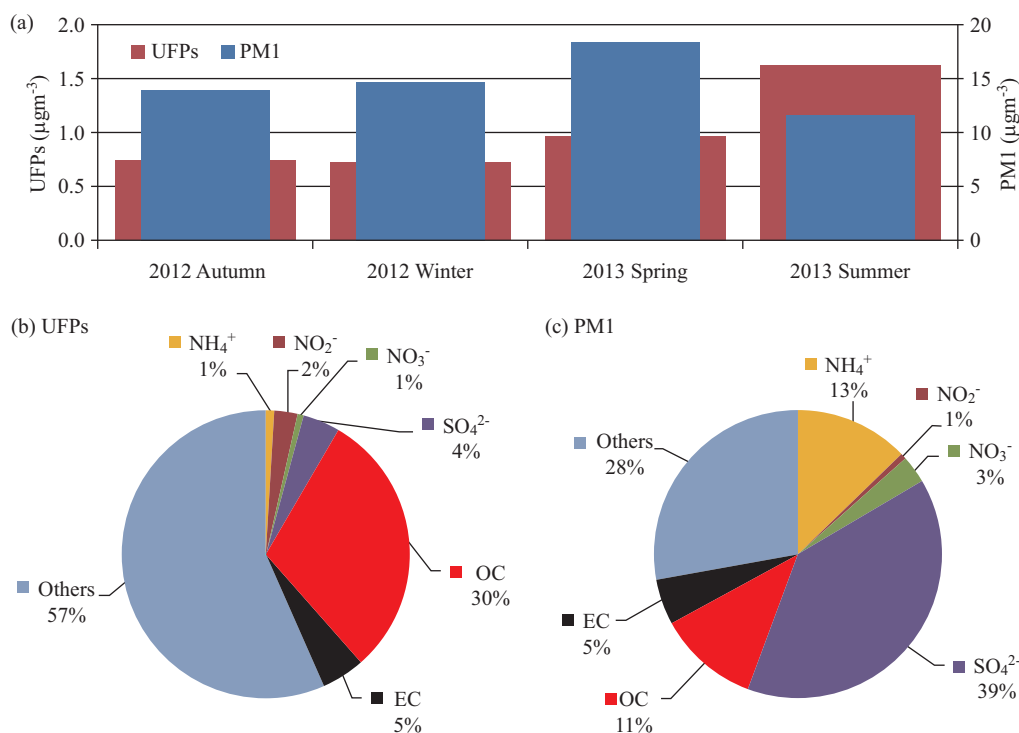
圖四 台北市氣膠微粒粒徑分布、核凝粒子濃度、以及  $\text{SO}_2$  光氧化指標( $\text{UVB} \cdot \text{SO}_2 / \text{CS}$ )之時間序列（案例期間：2012年7月8-14日）[7]。

子的背景濃度；圖三(b)則是同一實驗期間日間的觀測結果，核凝粒子的數目濃度與氮氧化物( $\text{NO}_x$ )濃度間存在一個“基礎的趨勢”，該趨勢與夜間量測得到的迴歸直線（圖中直線）高度吻合，反映出車輛排氣在日、夜間的影響是一致的；另一方面，我們的觀測資料也顯示核凝粒子的數目濃度在日間具有非常大的變異度，某些時候濃度可以暴增至上述“基線”的十倍以上。

大氣核凝粒子濃度爆發的現象是近年大氣化學研究領域的一個重要議題，早期的理論普遍認為核凝粒子濃度爆發僅能發生在相對乾淨的

自然環境中，近期（包括本研究在內）的論文則紛紛指出高度污染的都市環境同樣存在核凝粒子濃度爆發的現象， $\text{SO}_2$  經光化學氧化生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分子團是目前受到最多文獻支持的機制[8]。

圖四擷取 2012 年夏季觀測實驗的一段數據（7月8-14日），圖中資料清楚的顯示每日接近中午即發生微粒濃度暴增的現象，圖中同時呈現  $\text{SO}_2$  光氧化指標( $\text{UVB} \cdot \text{SO}_2 / \text{CS}$ )與核凝粒子濃度在時間序列上的一致性，顯示  $\text{SO}_2$  之光化學氧化確實是控制的核凝粒子濃度變異的主要機制。



圖五 台北市次微米(PM1)與超細微粒(UFPs)質量濃度的季節變化與平均化學組成[6]。

圖四呈現的另一個重要特徵為新粒子生成後隨即在大气中成長至大約 100 nm 的過程，本研究的結果顯示微粒的平均成長率達到  $11.9 \pm 10.6 \text{ nm h}^{-1}$ ，從新生的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分子團穩定成長至 100 nm 的氣膠微粒需要大量的可凝結分子。圖五為 2012-2013 年間在台北市進行之微粒組成調查結果，圖中 PM1 是指直徑小於  $1 \mu\text{m}$  的微粒，UFPs 則是直徑小於 100 nm 的微粒。在一年四季的分布中，PM1 的質量濃度在春季達到最高 ( $18.5 \mu\text{g m}^{-3}$ )，最低值發生在夏季 ( $11.6 \mu\text{g m}^{-3}$ )，然而，UFPs 的濃度反而在夏季達到最大值 ( $1.64 \mu\text{g m}^{-3}$ )。PM1 濃度的季節性與整個東亞地區氣膠濃度及台北市長期的空氣品質型態相同，因此 UFPs 的季節性突顯出大气中奈米氣膠的時空變異具有其特殊的控制機制，夏季達到極大值則顯示出光化學反應扮演了重要的角色。圖五(b)和五(c)分別為 UFPs 和 PM1 的平均組成，PM1 的主要成分為硫酸銨，此項結果與多數的大氣氣膠調查研究一致；UFPs 則主要是由有機物所構成，圖中“OC (Organic Carbon)”代表的是有機物中碳的質量，大氣氣膠中的有機物總分子量與碳的質量比(OM/OC)約在 1.5-3 倍之間，氧化程度越高的有機物具有越大的 OM/OC 比值，因此以

圖五(c)中 OC 佔 30% 估計，OM 約在 45-90%，亦即圖中未解析的“Others”主要仍是有機分子的質量。

#### 四、結語

本研究於台北市進行大氣奈米氣膠微粒的濃度、粒徑分布和化學成分調查，探討都市大氣中氣膠粒子數目的控制要素。研究結果顯示： $\text{SO}_2$  受光化學反應氧化是影響核凝粒子濃度變異的關鍵因子，顯示形成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  分子團是新生微粒的起始步驟，但是奈米微粒的組成分子主要為有機物，顯示有機氣體的氧化和生成之低蒸氣壓有機分子凝結是初生微粒得以穩定成長的關鍵過程。

本研究的下一階段將致力於以高解析度的化學分析技術解析奈米有機氣膠的分子組成，由於奈米氣膠的質量濃度非常低，構成的分子結構複雜且無實驗室標準品可供作鑑別之參考，這項工作是目前大氣化學研究中最大的挑戰之一，但是成功解析出奈米有機氣膠的前驅物，將可解開為何都市環境仍能發生核凝粒子爆發的謎團，並為評估都市大氣環境與氣候的變遷以及氣膠的生物毒性提供重要的科學基礎。

## 參考資料

- [1] D. Rosenfeld, S. Sherwood, R. Wood and L. Donner, *Science*, **343**, 379 (2014).
- [2] T. F. Stocker *et al.*, *Climate change 2013*, Cambridge University Press (2013).
- [3] J. Lelieveld, J. S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki and A. Pozzer, *Nature*, **525**, 367 (2015).
- [4] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons (2012).
- [5] G. Oberdorster and M. J. Utell, *Environ. Health Perspect.*, **110**, A440 (2002).
- [6] H. C. Cheung, C. C.-K. Chou, M.-J. Chen, W.-R. Huang, S.-H. Huang, C.-Y. Tsai and C. S.-L. Lee, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **15**, 21803 (2015).
- [7] H. C. Cheung, C. C.-K. Chou, W.-R. Huang and C.-Y. Tsai, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 8935 (2013).
- [8] M. Kulmala *et al.*, *Science*, **339**, 943 (2013).