

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

臭氧與 PM1/PM2.5/PM10 氣懸微粒之暴露及健康風險 評估 子計畫二：PM1/PM2.5/PM10 氣懸微粒物理 特性之評估(III)

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC89-2621-Z-002-078

執行期間： 89年 8月 1日至90年 7月 31日

計畫主持人：陳志傑

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位：國立台灣大學職業醫學與工業衛生研究所

中華民國九十年十月三十一日

臭氧與 PM1/PM2.5/PM10 氣懸微粒之暴露及健康風險評估

PM1/PM2.5/PM10 氣懸微粒物理特性之評估(III)

計畫編號：NSC89-2621-Z-002-078

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：陳志傑 國立台灣大學職衛所

計畫參與人員：陳律言 國立台灣大學環工所

一、中文摘要

本研究測定微粒吸濕成長過程中之微粒粒徑變化。為測定大氣微粒之吸濕性質，本研究建置一大氣氣懸微粒吸引、分徑系統，配合濕度調節設備及掃描式微粒電移動度測定儀。為減少濕度調節氣流之稀釋效應，並減少系統之壓損，本研究選用 rp 公司之 Nafion 作為相對濕度調節元件。並進而利用掃描式微粒電移動度測定儀測定在特定濕度下之微粒粒徑分布。所測得之氯化鈉微粒吸濕成長比例與其他研究結果可相對照。此外，在測定大氣氣懸微粒時，測得“分離成長”(split growth)現象。原具有 0.1 微米電移動度粒徑之微粒群，在相對濕度漸次升高至 75% 時之過程中，均呈現單峰之粒徑分布情形。而在相對濕度高於 75% 時，微粒群在吸濕成長後呈現明顯之雙峰分布，此與實驗室內以氯化鈉純物質產製之微粒性質有明顯差異。而此二被測得之分布，顯示氣懸微粒中具有一部分粒徑於相對濕度大於 75% 後仍不成長之部份(稱為較不吸濕部分)，與另一部份在相對濕度大於 75% 後仍持續成長之部份。

關鍵詞：吸濕、濕度、氣膠

Abstract

Hygroscopic growth of aerosol particles and the resulting change of size distribution are observed during the increasing of relative humidity (RH). In order to study the hygroscopic behaviors of atmospheric particles, the atmospheric particle sampling train and sizing devices, humidity conditioning system, and a Tandem Differential Mobility Analyzer (TDMA) were set up to measure the hygroscopic growth of atmospheric particles under different RHs. The Nefion membrane driers were used to reduce particle loss due to dilution, and to avoid the pressure equilibrium adjustment. The particle classifier and counter used to determine the size distribution of humidified particles were kept at the same RH with the humidity condition system. The measured sodium chloride particle growth ratios at different RHs were comparable with results reported in other studies. The “split growth” phenomena were observed while measuring the atmospheric particles. The particle population with initial dry mobility

diameter of 0.1 micrometer remained a single peak but with a larger geometric standard deviation when the RHs were below 75%. The distributions of two peaks were observed when RHs were greater than 75%, which differs significantly from the behavior of sodium chloride particles. The observed two-peak distributions could be divided into two sub-groups: one's count mean diameter (CMD) remain unchanged for RH greater than 75%, while the CMD of the other still grow with the increase of RH for RH > 75%.

Keywords: hygroscopicity, humidity, aerosol.

二、引言

大氣氣膠微粒大多以不同混合方式，含有無機鹽類之組成，這些鹽類通常具有吸濕性。當大氣相對濕度大於微粒潮解點(deliquescence point)時，空氣中的水蒸氣會開始凝結於微粒表面，使固態微粒轉變成液態微粒，並改變其粒徑。此類微粒之相轉變會引起諸多大氣環境的變化，例如相對濕度增大時，可溶性微粒會因潮解而增大粒徑，進而造成可見光被散射。[1]歷來已有許多致力於大氣微粒吸濕特性的研究，然此類理論仍隱含幾點問題：計算過程複雜、缺乏足夠熱力學資料、微粒相化學成分(尤指有機物)無法完全確認，尤其是在有機化合物方面[2]。目前常用的模式仍著重於無機物及含有少數有機物之情形[3]。

可溶性無機鹽類所形成的氣懸微粒除具吸濕性外，在達到臨界相對濕度時亦有潮解現象發生。所謂潮解即是原本為固體狀的氣懸微粒因吸收水分產生相轉變，成為溶液狀微粒，發生此鹽相轉變的相對濕度稱為潮解點。不同鹽類成分之微粒、不同溫度之潮解點迥異。在濕度接近其潮解點之前，相對濕度變化對微粒粒徑影響不大，且可將其視為固態。

大氣氣膠微粒大部分由無機鹽類混合組成，其方式有各微粒具單一成分且保持原有特性之外部混合(externally mixed)及各顆微粒性質受組成影響，較難表現原單一成分性質之內部混合(internally mixed)[4]。單一成分微粒之潮解曲線會有快速潮解之粒徑突增現象；多成分內部混合微粒之潮解曲線則較為平緩。較早之研究指出：大氣微粒主要屬於後者之內部混合[5]；及至 McMurry 應用串聯式微分

型移動度分析系統(Tandem Differential Mobility Analyzer, TDMA),方始直接以測定結果報導在微小粒徑範圍內大氣微粒之外部混合特徵[6]。

在模擬大氣微粒成份自行製備微粒供吸濕行為探討之研究中,所探討之微粒組成物種由早期之無機鹽類純物質及混合物[7][8][9],逐漸伴隨對大氣微粒成份之掌握,進展到含有機物與無機鹽類混合物之研究[10]。在微粒群吸濕成長之測定技術方面,則由微粒移動度分析儀配合連續式濕度調節設備[7]、應用積分散光儀(integrating nephelometer)配合連續式濕度調節設備[11],再進展到應用掃描式微粒移動度分析儀配合連續式濕度調節設備[10][12];此一進程也與測得結果主要以微粒群中位粒徑(count mean diameter, CMD)吸濕後變化、微粒群散光係數吸濕後變化及微粒群中各小粒徑範圍吸濕後變化相對應,提供更完整之實測結果。

本研究之主要目標即為:設置並測試串聯式掃描式微粒移動度,分析儀配合可調式濕度調節設備,並進而應用前述設備探討不同濕度下自行製備微粒及大氣微粒之吸濕成長行為。

三、研究方法

本研究之研究方法,主要可依序分為以下各部份:

- . 建置大氣氣膠吸引、分徑系統。
- . 建立溫濕度調節系統。
- . 設置串聯式微分型移動度分析系統(TDMA)。
- . 變動自行產生氣膠之濕度測定微粒粒徑變化,以確認本系統之效能。
- . 變動所吸引大氣氣膠之濕度,測定微粒粒徑變化情形。

以下即就本研究所使用之儀器設備及測試方法分別敘述。

1. 實驗設備

本研究所設置微粒吸濕成長測試設備如圖 1 所示,主要架構為串聯式掃描式微粒移動度分析儀(Tandem Differential Mobility Analyzer, TDMA),此系統係由微分式微粒電移動度分徑儀(Differential Mobility Analyzer, DMA, Model 3071, TSI, Inc., U. S. A.)與掃描式微粒移動度分析儀(Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS, Model 3936, SMPS, TSI Inc., U.S.A)串聯而成,其中掃描式微粒移動度分析儀所用之微分式微粒電移動度分徑儀為 TSI, Inc.之 Model 3080;凝結式微粒計數儀(Condensation Particle Counter, CPC)為 TSI, Inc.之 Model 3010。本實驗系統之其他部份包括:微粒樣品稀釋設備、微粒乾燥設備、以及可調式濕度調節設備。

在本研究之實驗設備中,攜帶微粒之氣流係依序流經圖 2 中所述之各部份元件。在第一具微分式微粒電移動度分徑儀中,流入之氣流係先行以氣膠乾燥設備調節其濕度,而其所用之保護空氣在亦取自同經除濕後之氣流,因此可確保其於微粒尚未吸濕成長之前之分徑品質。在氣膠微粒經過分徑後,在其自第一具微分式微粒電移動度分徑儀流至第二具微分式微粒電移動度分徑儀間,本研究係以 rp 公

司所研製的 Nafion dryer 調整氣流及微粒之濕度,其操作原理為造成一可使調濕氣流與樣品氣流中水蒸氣交換之交界面,而與 silica dryer 不同不造成壓力降落及微粒與調濕氣流之混合,可減少微粒損失。

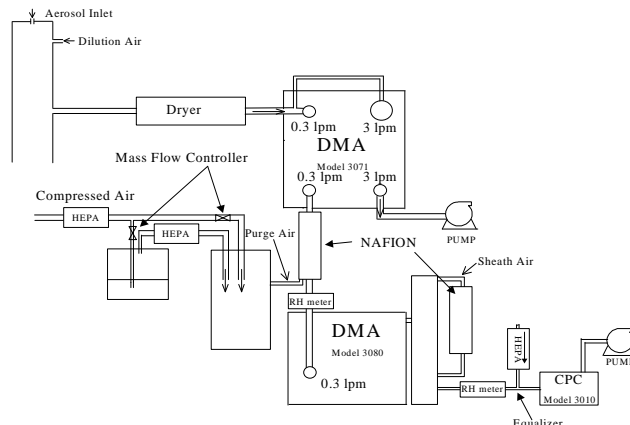


圖 1 本研究實驗設備系統示意圖

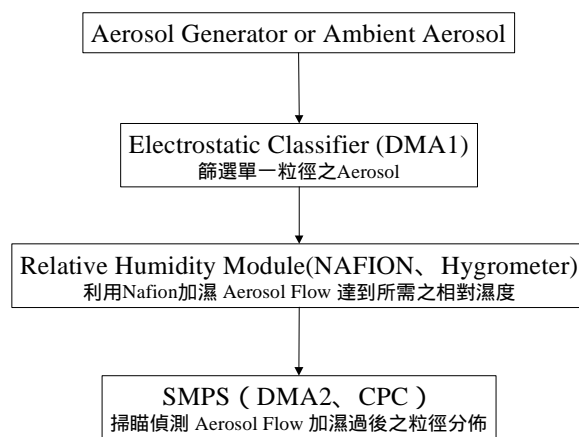


圖 2 本研究中氣膠流經設備過程示意圖

本研究即以此長約 60 公分管道,以使氣膠微粒在約 1 秒左右之停留時間內,在濕度調節設備中吸濕成長。由於氣膠微粒吸濕成長之時間尺度遠小於此,故本研究將微粒設為已充分吸濕成長。而為取得可靠之吸濕後微粒分徑濃度測值,本研究亦以類似之設備及方法調整第二具微分式微粒電移動度分徑儀之保護氣流(sheath air)之濕度,來確保本系統內之氣膠微粒在第二具微分式微粒電移動度分徑儀中被分徑時,不致因濕度之變化而改變其粒徑。

2. 實驗方法

為測試本研究中設置設備之性能,本研究以自行配製之氯化鈉微粒作為測試設備性能之用,氯化鈉氣膠微粒由是高壓氣體導入 constant output atomizer 來產生,其產生之數目係以上游應用質量流量控制器控制之注入高壓空氣流量加以控制。

在整個實驗過程中,先將系統以業已應用高效能微粒過濾器去除微粒,並已除水之高壓空氣,將系統之相對濕度維持於 15% 至 16% 之間。繼而於此濕度下將入流之微粒加以分徑,藉以給定入流微粒之吸濕成長前粒徑,本研究中設定之初始粒徑為 0.1 微米。在確認吸濕前微粒之分徑品質後,即將系統中濕度調節設備及第二具微分式微粒電移動度分徑

儀之保護空氣同步予以加濕，以確保其濕度一致。在系統中濕度變動之過程中，依次測量微粒在不同濕度下吸濕後之分徑濃度。在本研究中，掃描式微粒移動度分析儀之掃描時間設定為全程 5 分鐘，即每筆分徑濃度資料係代表此 5 分鐘內之微粒性質，整個包含多個濕度案例之測試過程約需三小時左右。

四、結果與討論

1. 氯化鈉微粒吸濕性質測定結果

以 0.1 微米之氯化鈉微粒進行之微粒吸濕成長實驗結果如圖 3 所示。其中測得之微粒潮解點約為攝氏 76 度。圖中所示之微粒在潮解點後各相對濕度下之粒徑成長比例，係參考文獻計算所得。[13]本研究多次以自行產生不同濃度之氯化鈉微粒，均可獲得與理論值相近之中位粒徑成長比例(growth ratio)結果。

在實驗過程中，本研究亦同時可以測得氯化鈉微粒群分徑濃度之幾何標準偏差，其結果顯示：其值由實驗初始(相對濕度約為 17%)時之 1.01 變動到實驗尾聲(相對濕度約為 93%)時之 2.02，因此本研究係取用各相對濕度下微粒群之中位粒徑作為比較之基準。此一結果顯示：由無機鹽類純物質組成之微粒群，即使是以可篩分出相當小粒徑範圍之微分式微粒電移動度分徑儀先行取出特定大小之微粒，在其吸濕成長之過程中，亦會因各粒徑微粒吸濕成長之粒徑成長比例不同，導致其粒數濃度對粒徑之關係逐漸接近多粒徑分布。

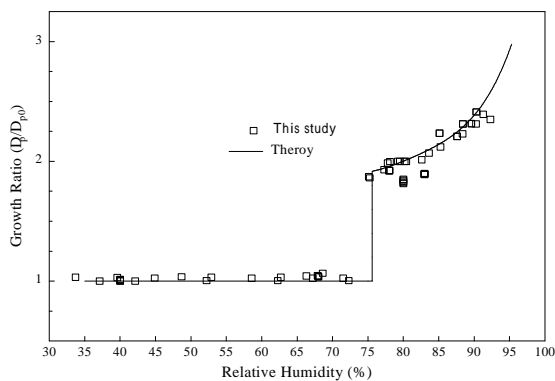


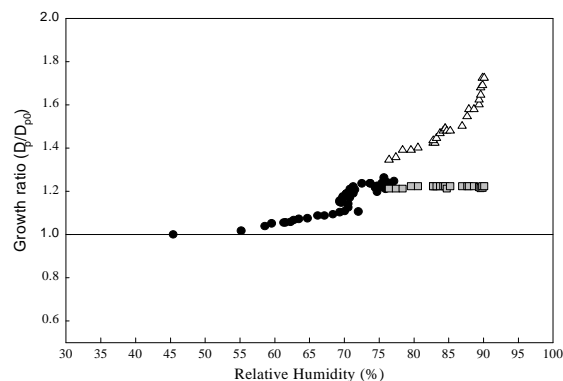
圖 3 氯化鈉微粒在不同濕度下之粒徑成長比例

2. 大氣氣膠微粒吸濕性質測定結果

以大氣氣膠微粒，經以微分式微粒電移動度分徑儀取出 0.1 微米之微粒進行之微粒吸濕成長實驗，所得之微粒群中位粒徑隨相濕度變化結果如圖 4 所示。其中並未如氯化鈉微粒般，明顯觀察到一處出現微粒中位粒徑突增之相對濕度，而是在相對濕度小於約 75% 之情形下，觀察到微粒群中位粒徑隨相對濕度上升而緩緩上升之情形，且其分徑濃度之幾何標準偏差並無顯著之變化。由於由同一成份比例組成之內部混合氣膠微粒，其吸濕成長之過程中，應依次於其組成鹽類成份潮解點出現粒徑突增之現象，且其粒徑成長比例因僅有無機鹽類純物質微粒之一部份，故其中位粒徑隨濕度成長之情形，

即為與本研究在相對濕度小於 75% 時觀察所得者相似者。

圖 4 大氣氣膠微粒在不同濕度下之粒徑成長比例



而在相對濕度大於 75% 之案例中，本研究在每次量測時均可觀察到明顯之雙峰粒徑分布，此現象與 McMurry 所報導之分別粒徑成長(split growth)現象相符。[14]如同 McMurry 所提出之看法：在此類具有較高相對濕度之案例中，係已由此串聯式掃描式微粒移動度分析儀，測得在一微小粒徑範圍中大氣氣膠微粒所具有之外部混合特徵。在其研究中係將此二易於指出之粒數濃度峰值所對應之微粒，分別指稱為：較不吸濕之微粒(less hygroscopic particles)及較易吸濕之微粒(more hygroscopic particles)。本研究測得之結果顯示：較不吸濕之微粒其中位粒徑之粒徑成長比例及粒徑分佈之幾何標準偏差，在相對濕度增加之過程中，均未出現顯著之變化。其中粒徑成長比例一直維持於約 1.22；幾何標準偏差則均小於 1.06。較吸濕之微粒其粒徑分佈之幾何標準偏差，在相對濕度增加之過程中，均未出現顯著之變化；惟其中位粒徑之粒徑成長比例，則由 1.35 逐漸增加到 1.72。歐洲之測定結果(吸濕前粒徑為 0.11 微米)[15]顯示：在其以穩態之濕度控制下，將相對濕度由 10% 最後增加到 90% 之比較基準下，所測得之 217 筆測定結果中，較不吸濕之微粒其粒徑成長比例為 1.12 ± 0.08 ；較易吸濕之微粒其粒徑成長比例為 1.58 ± 0.07 。而本研究以相對濕度 15% 時之濕度作為初始粒徑，將測得結果加以計算，所得到的粒徑成長比例為：較不吸濕之微粒其粒徑成長比例為 1.223；較易吸濕之微粒其粒徑成長比例為 1.724。此二值均較歐洲之測為高，由於歐洲測得較不吸濕之微粒及較易吸濕之微粒之粒徑成長比例，在 0.75 至 0.11 微粒範圍內，對其起始粒徑均不敏感。因此，由本研究觀察結果配合歐洲測值推想，本研究採樣地點處(台灣大學醫學院)之大氣微粒中含有較歐洲採樣所得微粒更多之吸濕性物質，應為造成此差異之主要可能原因。

五、結論

基於前述二部份實驗之觀察測定結果，本研究可以歸納得到以下幾項結論：

1. 本研究觀測所得之氯化鈉微粒吸濕特性與文獻

所載相符，且其於潮解點處之中位粒徑變化相當明顯。

2. 大氣微粒在吸濕成長過程中，本研究可於高濕度時觀測到雙峰型態之粒徑分布；氯化鈉微粒則為單峰分布。
3. 相對濕度小於 75% 時，大氣微粒吸濕成長後之粒徑呈單峰分布。
4. 相對濕度大於 75% 時，大氣微粒吸濕成長後之粒徑呈雙峰分布。

五、參考文獻

- [1] Charlson, R. J., S. E. Schwartz, J. M. Hales, R. D. Cess, J. A. Coakley, Jr., J. E. Hansen, and D. J. Hofmann, "Climate Forcing by Anthropogenic Aerosols," *Science*, 255, pp. 423-430 (1992).
- [2] Kerminen, V. M., "The Effects of Particle Chemical Character and Atmospheric Processes on Particle Hygroscopic Properties," *Journal of Aerosol Science*, 28(1), pp. 121-132 (1997).
- [3] Wexler, A. S. and Seinfeld, J. H., "Second-Generation Inorganic Aerosol Model," *Atmospheric Environment* 25A, pp. 2731-2748 (1991).
- [4] Hasan, H. and T. G. Dzubay, "Apportioning Light Extinction Coefficients to Chemical Species in Atmospheric Aerosol," *Atmospheric Environment*, 17, pp. 1,573-1,581 (1983).
- [5] Hanel G. and Zankl B., "Aerosol Size and Relative Humidity: Water Uptake by Mixtures of Salts," *Tellus*, 31, pp. 478-486 (1979).
- [6] McMurry, P. H. and Mark Stolzenburg, "On the Sensitivity of Particle Size to Relative Humidity for Los Angeles Aerosols," *Atmospheric Environment*, 23(2), pp. 497-507 (1989).
- [7] Tang, I. N., H. R. Munkelwitz, and J. G. Davis, "Aerosol Growth Studies – II. Preparation and Growth Measurements of Monodisperse Salt Aerosols," *Journal of Aerosol Science*, 8, pp. 149-159 (1977).
- [8] Tang, I. N. and H. R. Munkelwitz, "Aerosol Growth Studies – III. Ammonium Bisulfate Aerosols in a Moist Atmosphere," *Journal of Aerosol Science*, 8, pp. 321-330 (1977).
- [9] Tang, I. N., H. R. Munkelwitz, and J. G. Davis, "Aerosol Growth Studies – IV. Phase Transformation of Mixed Salt Aerosols in a Moist Atmosphere," *Journal of Aerosol Science*, 9, pp. 505-511 (1978).
- [10] Cruz, C. N. and S. N. Pandis, "Deliquescence and Hygroscopic Growth of Mixed Inorganic-Organic Atmospheric Aerosol," *Environmental Science and Technology*, 34(20), pp. 4313-4319, 2000.
- [11] Rood, M. J., Covert, D. S., and T. V. Larson, "Hygroscopic Properties of Atmospheric Aerosol in Riverside, California," *Tellus*, 39B(4), pp. 383-397 (1987).
- [12] 黃偉鳴 "相對濕度對混合氣膠成長之影響", 碩士論文, 國立台灣大學環境工程學研究所, 台北市(1994)。
- [13] Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, New York, pp. 784-788 (1998).
- [14] Pitchford, M. L. and P. H. McMurry, "Relationship between Measured Water Vapor Growth and Chemistry of Atmospheric Aerosol for Grand Canyon, Arizona, in Winter 1990," *Atmospheric Environment*, 28(5), pp. 827-839 (1994).
- [15] Swietlicki, E., Jingchuan Zhou, Olle H. Berg, Bengt G. Martinsson, Goran Frank, Sven-Inge Cederfelt, Ulrike Dusek, Axel Berner, Wolfram Birmili, Alfred Wiedensohler, Brett Yuskiewicz, and Keith N. Bower, "A Closure Study of Sub-Micrometer Aerosol Particle Hygroscopic Behavior," *Atmospheric Research*, 50, pp. 205-240 (1999).