

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

大氣中含氯有機物及芳香族碳氫化合物光化學反應之研究

Photochemistry of Chlorinated Hydrocarbons and Aromatics

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-017

執行期限：88 年 8 月 1 日至 89 年 7 月 31 日

主持人：鄭福田 國立台灣大學環境工程學研究所
共同主持人：張時禹 紐約州立大學奧本尼分校大氣研究中心
計畫參與人員：劉遵賢 國立台灣大學環境工程學研究所

一、中文摘要

本研究將探討氯對流層大氣化學反應的影響。在污染大氣中，海水中的氯離子與其他物種反應而成為氣態逸出海水飛沫；並產生可光解離的氣態含氯物質，在陽光照射下解離出氯原子，氯原子本身為強氧化劑，將大氣中其他的物質氧化，從而對大氣化學產生影響。

本研究的研究分成採樣分析與大氣化學模式計算兩部份來進行研究。採樣實驗的目的在確認大氣中與氯的大氣化學有關的各種重要成分的存在形式、含量，建立有關氯的大氣化學基本資料；大氣化學模式計算部份將利用室外實驗採樣所的数据進行大氣中氯自由基（氯原子）的預測計算，進而得到氯的自由基在大氣中所扮演角色的重要性。

本研究在前兩年的計畫裡已經根據環保署所支持發展的「台灣空氣品質模式」其中大氣化學模式部份進行有關氯的化學機制部份修正，在第三年的計畫中將以此模式進行實際的模擬，以探討對流層大氣中氯的重要性與否。

關鍵詞：含氯物質，碳氫化合物，大氣化學模式

Abstract

The effects of chlorine on atmospheric

chemistry in troposphere were explored in this study. Two parts of approaches are included in this study. In the first part, a field experiment was implemented. Species that affect chlorine and tropospheric chemistry were sampled and analyzed. The analyzed data provided necessary information to the second part of approach, chemical model calculation to predict the atmospheric concentration of chlorine atoms. Provided this information, we explored the influence of chlorine on the atmospheric chemistry in the coastal marine boundary layer.

Keywords: Chlorine, Hydrocarbon, Air Quality Model

二、緣由與目的

大氣中多以氣態無機氯形式存在在大氣中的氯含量約為 1 ug/m^3 ，以氣膠形式存在的氯則約為氣態無機氯的 5 倍，稍小於大氣中的水分含量（大氣中以氣膠形式存在的水分約有 10 至 100 ug/m^3 ），含量算是不少，這些氯離子最主要的來源為進入大氣中的海水飛沫，這些以飛沫形式進入大氣的氯幾乎都以氯離子的狀態存在，在大氣中停留約兩天後，最終是以沈降的形式回到地表；然而這其中的過程與變化為何卻為大多數人所忽略。

目前海水中的氯離子已經證實會經過大氣動力與光化學反應的轉換形成氯原子，但是也存在相對的機制使氯原子再轉變回氯離子，因此保持大氣中氯離子與氯原子的穩定狀況；但是在污染的大氣中由於碳氫化合物與其他污染物的存在，使得氯原子可能因此與這些碳氫化合物或污染物反應而觸動碳氫化合物的連鎖反應，正如氫氧自由基一樣在污染大氣中的角色一樣，本身扮演著強氧化劑的角色，將大氣中其他的物質氧化；氯的存在將有可能加速這些反應，本研究想要探討的主題就是污染大氣中氯對大氣化學反應的影響。

本研究計畫中有下列幾個研究目的：

1. 了解氯在大氣中存在的主要成份、含量及來源。
2. 探討海水飛沫中氯離子進入大氣的機制，以及氯離子在大氣中的物理化學轉換機制。
3. 探討氯與碳氫化合物的大氣化學反應機制。

三、結果與討論

1. 各主要物種之採樣分析結果

氯化氫及氯氣於高雄及恆春站採樣分析所得之濃度分別約在 <0.1 ppb 至 4 ppb 以及 < 0.05 至 0.58 ppb 之間，兩測站氯化氫及氯氣之平均濃度分別約為 460 ppt 及 140 ppt，其大氣中濃度隨時間變化如圖 1、2 所示。

甲醛於兩測站之採樣分析結果中之濃度範圍在 <0.2 至 11 ppb 間，而其日變化趨勢與林等【21】中於屏東縣大寮鄉之甲醛採樣結果相似，最大值大多出現在午間，此乃與日間之光化反應有關，清晨及夜晚的濃度則較低。

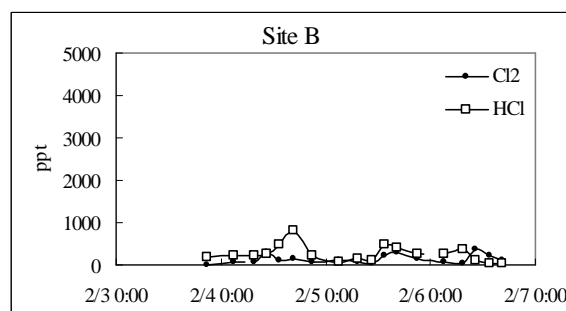


圖 1、高雄站 Cl_2 及 HCl 大氣濃度變化圖

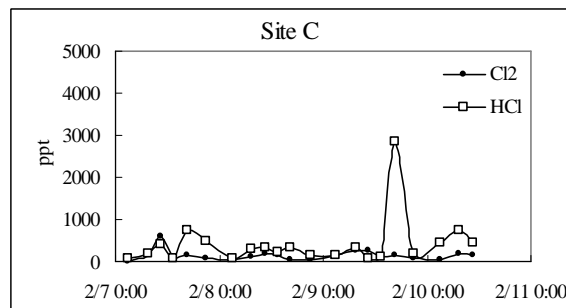


圖 2、恆春站 Cl_2 及 HCl 大氣濃度變化圖

本研究測得之 H_2O_2 濃度範圍在 < 20 至 600 ppt 左右， CH_3OOH 濃度則約在 < 20 ppt 至 8 ppb 之間，其中 CH_3OOH 之濃度隨時間關係顯現了明顯的日間濃度高而夜晚濃度低的趨勢，由於 HO_2 及 CH_3O_2 這兩種自由基的反應可導致 CH_3OOH 的生成，而自由基的濃度於白天為最高（尤其是午間），故使得 CH_3OOH 之濃度亦於同時達到其最高值。

2. 自由基濃度之計算結果

(1) $Cl \cdot$

計算所得之氯原子日間最大濃度在 8.1×10^4 至 3.6×10^6 molecules/cm³ 之間，日間平均濃度約為 3.4×10^5 molecules/cm³，高雄站以及恆春站氯原子之濃度隨時間變化關係分別如圖 3、4 所示，恆春站所計算出之氯原子濃度高於高雄站，兩站之日間最高濃度差異在 1.4 至 6 倍之間。

(2) $HO \cdot$

本研究計算出之氫氧自由基濃度日間最大值在 2.1×10^5 至 4.3×10^6 molecules/cm³ 之

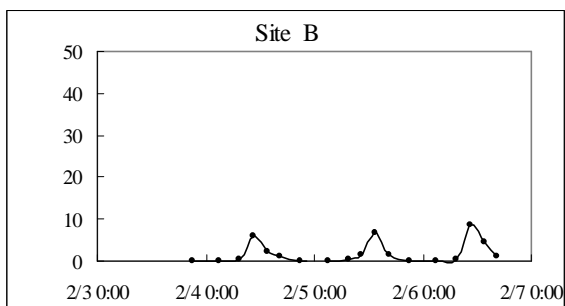


圖 3、高雄站氯原子大氣濃度變化圖

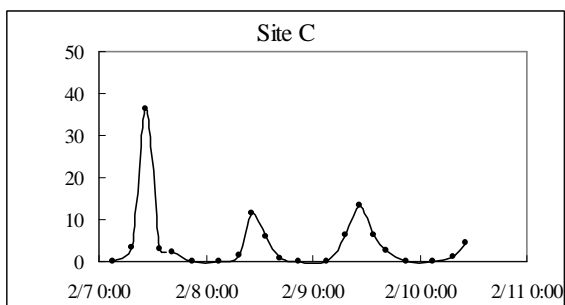


圖 4、恆春站氯原子大氣濃度變化圖

間，而日間平均濃度約為 6.1×10^5 molecules/cm³。然而若於本研究所考慮之機制中將含氯物質有關之部份去除，則可計算出未考慮氯原子時之氫氧自由基濃度，其結果如圖 5、6 所示，

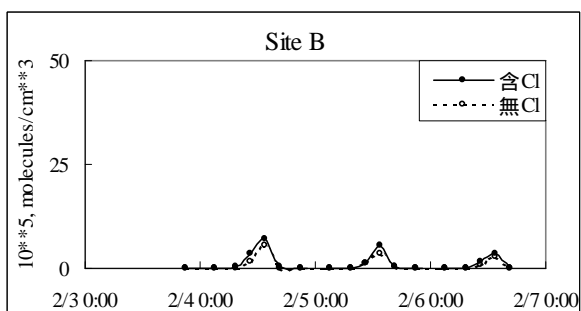
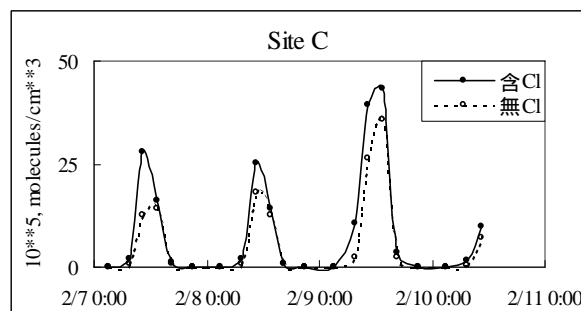


圖 5、高雄站考慮與不考慮氯化學之 HO• 大氣濃度變化

不考慮含氯物質所計算之氫氧自由基日最大濃度降低至 2.1×10^5 至 3.6×10^6 molecules/cm³ 之間，日間平均濃度則降為 4.3×10^5 molecules/cm³。

四、計畫成果自評

本研究的主要目的在了解海水飛沫中的氯離子在大氣化學與氣膠化學的作用下



產生氯原子的機制，並評估其對大氣化學的影響，本研究成功的推估氯原子在大氣中的濃度，且由研究成果可知，氯相關的大氣化學機制加入後，將會對氫氧自由基的估計值產生影響，研究顯示是會增加氫氧自由基的計算濃度值，其原因乃氯原子會與氫氧自由基競爭與碳氫化合物的氧化反應，另一方面，由於氯原子存在而導致碳氫化合物氧化的增加，也會使得氫氧自由基的產生增加。本研究的研究建立了一個有關氯的大氣物理化學的數值模式，對於氯的相關物種在大氣中的分布，已遵循重要的物理化學定律與熱力學定律加以解析，本研究已經成功地達成目標與任務。

五、參考文獻

1. Finlayson-Pitts, B. J., "Reaction of NO₂ with NaCl and Atmospheric Implications of NOCl Formation," *Nature*, Vol. 306, pp.676-677 (1983).
2. Finlayson-Pitts, B. J., M. J. Ezell, and J. N. Pitts Jr., "Formation of Chemically Active Chlorine Compounds by Reactions of Atmospheric NaCl Particles with Gaseous N₂O₅ and ClONO₂," *Nature*, Vol. 337, pp.241-244 (1989).
3. Keene, W. C., A. A. Pszenny, D. J. Jacob, R. A. Duce, J. N. Galloway, J. J. Schultz-Tokos, H. Sievering, and J. Boatman, "The Geochemical Cycling of Reactive Chlorine Through the Marine Troposphere," *Global Biogeochem. Cycles*, Vol. 4, pp. 407-430 (1990).
4. Ganske, J. A., H. N. Berko, and B. J. Finlayson-Pitts, "Absorption Cross Section for Gaseous ClONO₂ and Cl₂ at 298 K: Potential Organic Oxidant Source in the Marine Troposphere," *J. Geophys. Res.*, Vol. 97, pp. 7651-7656 (1992).
5. Wan, J. K. S., J. N. Pitts Jr, P. Beichert, and B. J. Finlayson-Pitts, "The Formation of Free Radical Intermediates in the Reactions of Gaseous NO₂ with Solid NaCl and NaBr- Atmospheric and Toxicological Implications," *Atmos. Environ.*, Vol. 30, pp.3109-3113 (1996).
6. Seinfeld, John H., *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*,

- A Wiley-Interscience Publication (1998).
7. Atkinson, R., and S. M. Aschman, "Kinetics of the Gas Phase Reaction of Cl Atoms with a Series of Organics at 296 ± 2 K and Atmospheric Pressure," *Int. J. Chem. Kinet.*, Vol. 17, pp. 33-41 (1985).
 8. Wallington, T. J., L. M. Skewers, and W. O. Siegel, "Kinetics Gas Phase Reaction of Chlorine Atoms with a Series of Alkenes, Alkynes and Aromatic Species at 295 K," *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, Vol. 45, pp. 167-175 (1988).
 9. Atkinson, R., "Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds: A Review," *Atmos. Environ.*, Vol. 24A, pp. 1-41990 (1990).
 10. Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr, J. A. Kerr, M. J. Rossi, and J. Troe, "Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 26, pp. 521-1011 (1997). 521-526 頁 (1998).
 11. Hov, ., "The Effect of Chlorine on the Formation of Photochemical Oxidants in Southern Telemark, Norway," *Atmos. Environ.*, Vol. 19, pp. 471-485 (1985).
 12. Pszenny, A. A. P., W. C. Keene, D. J. Jacob, S. Fan, J. R. Maben, M. P. Zetwo, M. Springer-Young, and J. N. Galloway, "Evidence of Inorganic Chlorine Gases other than Hydrogen Chloride in Marine Surface Air," *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 20, pp. 699-702 (1993).
 13. Jobson, B. T., H. Niki, Y. Yokouchi, J. Bottenheim, F. Hopper, and R. Leaitch, "Measurements of C2-C6 Hydrocarbons During the Polar Sunrise 1992 Experiments: Evidence for Cl Atom and Br Atom Chemistry," *J. Geophys. Res.*, Vol.99, pp. 25355-25368 (1994).
 14. Lazrus, A. L., G. L. Kok, S. N. Gitlin, and J. A. Lind, "Automated Fluorometric Method for Hydrogen Peroxide in Atmospheric Precipitation," *Anal. Chem.*, Vol. 57, pp. 917-922 (1985).
 15. Lazrus, A. L., G. L. Kok, J. A. Lind, S. N. Gitlin, B. G. Heikes, and R. E. Shetter, "Automated Fluorometric Method for Hydrogen Peroxide in Air," *Anal. Chem.*, Vol. 58, pp. 594-597 (1986).
 16. 劉映宜, "臺灣大氣中氫氧自由基及氯原子與碳氫化合物之反應機制探討", 碩士論文, 國立臺灣大學環境工程研究所 (1999).
 17. Lee, Y. N., and X. Zhou, "Method for Determination of Some Soluble Atmospheric Carbonyl Compounds," *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 27, pp. 749-756 (1993).
 18. Cantrell, C. A., R. E. Shetter, T. M. Gilpin, J. G. Calvert, F. L. Eisele, and D. J. Tanner, "Peroxy Radical Concentrations Measured and Calculated from Trace Gas Measurements in the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2," *J. Geophys. Res.*, Vol. 101, pp. 14653-14664 (1996).
 19. Singh, H. R., and J. F. Kasting, "Chlorine-hydrocarbon Photochemistry in the Marine Troposphere and Lower Stratosphere," *J. Atmos. Chem.*, Vol. 7, pp. 261-285 (1986).
 20. Graedel, T. E., "The Kinetic Photochemistry of the Marine Atmosphere," *J. Geophys. Res.*, Vol. 84, pp. 273-286 (1979).
 21. 林源淙、李明燕、陳美寶、吳義林, "濕式化學法與DNPH 吸附物附著法之比較", 第十五屆空氣污染控制技術研討會論文集, 第
 22. Mather, J. H., P. S. Stevens, and W. H. Brune, "OH and HO₂ Measurements Using Laser-induced Fluorescence," *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, pp. 6427-6436 (1997).
 23. Mount, G. H., J. W. Brault, P. V. Johnston, E. Marovich, R. O. Jakoubek, C. J. Volpe, J. Harder, and J. Olson, "Measurement of Tropospheric OH by Long-path Laser Absorption at Fritz Peak Observatory, Colorado, during the OH Photochemistry Experiment, Fall 1993," *J. Geophys. Res.*, Vol. 102, pp. 6393-6413 (1997).