

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

臭氧乾沉降之土壤界面質傳阻抗分析研究-實驗與理論

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-082

執行期間：89年8月1日至90年7月31日

計畫主持人：張能復 教授

共同主持人：

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：國立台灣大學環境工程學研究所

中 華 民 國 90年10月30日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫編號：NSC 89-2211-E-002-082

執行期限：89年8月1日至90年7月30日

主持人：張能復 教授 國立台灣大學環境工程學研究所

計畫參與人員：張新民 逢士豪 李欣鵬

國立台灣大學環境工程學研究所

一、中文摘要

本研究以自行設計之乾沉降槽進行臭氧之界面沉降實驗，實驗樣本以台中農土及其調理土分別證明求算土壤之反應性阻抗 (reactive resistance) 及運動性阻抗 (kinetic resistance)。理論推導之數學沉降模式與實驗值具有良好相關性，但低估臭氧濃度；反應性阻抗與土溫呈現指數遞減，表現出一階化學反應之特徵；運動性阻抗與土溫呈現線性遞減，顯示熱力擴散性質。土壤界面沉降阻抗 (interfacial resistance) 將因土壤之一氧化氮排放量或土溫增加而呈現指數遞減，此現象說明界面沉降阻抗為可變阻抗 (variable resistance)。

實驗結果說明土壤阻抗低於植物及水體阻抗，因此土壤阻抗為臭氧沉降之重要阻抗因子。可變阻抗之主要影響因子為土溫及一氧化氮排放量，因此評估空氣品質及沉降模式應考慮沉降之可變阻抗特性，才能有效掌握污染物之宿命。由於臭氧之沉降於土壤造成二氧化氮生成 ($O_3+NO \rightarrow NO_2+O_2$)，將因大氣光化學反應之作用

而影響空氣品質；未來應建立本國之土壤阻抗資料庫，提供空氣污染總量管制及空氣品質模式之應用依據。

關鍵字：脫硝反應、乾沉降槽、沉降曲線、質量守恆、並聯阻抗

Abstract

This study aims to design a dry deposition chamber and to measure ozone depletion over the Taichung field soil. This study seeks to verify the phenomena by an experimental and mathematical model. It is demonstrated that interfacial mass transfer resistances of ozone dry deposition involve reactive resistance (R_{Sr}) and kinetic resistance (R_{Sk}). The model profiles are smaller than the observed data and good correlation. It reveals the chemical reaction ($O_3+NO \rightarrow NO_2+O_2$) to produce the reactive resistance, it verifies that the interfacial mass transfer resistances are viable resistances and depend on nitrogen oxide emission and soil temperature. The reactive resistance

decreases exponentially with increasing soil temperature, and the kinetic resistance decreases linearly with increasing soil temperature. It shows that the interfacial mass transfer resistances (R_s) are reduced with increasing NO emission or soil temperature. Results are consistent with thermodynamics and reaction kinetics.

In this study that soil resistances are smaller than plant and water resistances. It reveals that soil resistances are variable resistances and major factor for ozone dry deposition. Ozone dry deposition over agricultural soil causes conversion of nitrogen oxide (NO) to nitrogen dioxide (NO₂) and influencing the air quality. To set up the soil resistances are important to the air quality modeling and regulation in Taiwan.

Keywords: Denitrifying; dry deposition chamber; dry deposition curve; mass conservation; parallel resistances

二、計畫緣起及目的

臭氧乾式沈降阻抗機制一般可分為三種主要阻抗 (Padro et al., 1991, 1994, 1996; Hicks, 1987) 包括有：氣動阻抗 R_a (aerodynamic resistance)、黏次層阻抗 R_b (quasi-laminar resistance)、 R_c 植被阻抗 (canopy resistance)。沈降機制最主要之驅動力 (driving force) 為濃度梯度力 (gradient force)。但仍缺少詳細之土壤阻抗機制；近年來許多學者提出地

表阻抗；包括地面阻抗、水面阻抗，大部份皆來自於實驗之量測值 (Unsworth, 1984)，但因地質及水體之物化性質隨時間及地點而異，因而須藉助於實驗設計及理論模式相互驗證，取得有效之沈降參數，應用於環境污染問題之探討及解析(Carmichael, 1985)。國內空氣品質模式之沈降參數亦皆來自於文獻值，且由於臭氧沈降於土壤缺少理論及實驗之驗證，而造成對於土壤與大氣交互作用機制缺少詳細之描述及定律化。

因此本研究設計臭氧乾沈降槽 (dry deposition chamber) 並量測臭氧削減量 (depletion)，進而求解臭氧沈降土壤之阻抗，探討界面沈降阻抗之特性。依據相關學者研究及文獻資料顯示 (Hutchinson, 1993; Williams, 1992)，土壤具有排放一氧化氮 (NO) 生物源之實證，土壤中之脫氮菌 (denitrifying microorganism) 進行脫硝反應，產生一氧化氮 (NO) 之中間產物，且因臭氧沈降地表時與此生物源之一氧化氮反應生成二氧化氮 (NO₂)，因此理論上之沈降阻抗將因化學反應 ($O_3+NO \rightarrow NO_2+O_2$) 而增加質傳速率，此種效應說明臭氧沈降於土壤表面時，其輸送過程應包括運動性阻抗 (R_{sk}) 及化學性阻抗 (R_{sr})。運動性阻抗 (kinetic resistance) 主要形成來自於濃度梯度力及分子擴散力。反應性阻抗 (reactive resistance) 形成主要來自於濃度、溫度、時間之影響，本研究將其視為並聯阻抗 (parallel resistances)，進而推導界面沈降數學模式 (dry deposition model)，模式主要以沈降量 (deposition) 及移流量 (advection) 之質量守恒式 (mass

conservation) 推導沈降曲線方程式 {dry deposition curve}。藉以相互比較其一致性或差異性。本研究主要目的為：(1) 建立模式及量測值提供制訂環境政策及公害鑑識評估技術之依據。(2) 分析土壤阻抗之組成及變因。(3) 量測土壤排放一氧化氮之經驗式。(4) 探討土壤臭氧沉降之行為模式及影響。

三、結果與討論

本研究選擇台中農用地土壤進行臭氧乾沈降實驗，並將實驗後之原土 (field soil) 進行 200 烘乾 (drying) 及純空氣氣提 (air stripping)，促使土壤中微生物及含氮氣體脫除並回復原水份含量後之調理土 (conditioned field soil)，進行臭氧乾沈降實驗，並以臭氧產生器 (SABIO 4010) 及水浴恆溫器 (water bath thermostat) 分別於不同土溫 (30 50) 臭氧入流濃度 (0 ppbv~200 ppbv) 流動長度 (0 cm~400 cm) 下以氮氧化物分析儀 (THERMO 42) 及臭氧分析儀 (THERMO 49) 量測出一氧化氮排放量、反應性阻抗 (R_{Sr}) 及運動性阻抗 (R_{Sk})。沈降阻抗之結構組成，端賴於物理結構及化學組成而定，因此本研究以量化實驗變因 (土壤溫度、一氧化氮排放量、入流臭氧濃度、停留時間)，求取各變數間之定量關係。實驗結果顯示土壤為一氧化氮之生物源 (biogenetic source)，此亦形成臭氧沈降之化學性阻抗，同時亦成為二氧化氮排放源 (emission source) 此種氣固相間交互作用機制，將造成沈降模式之不確定度 (uncertainty) 及近地面產生二氧化

氮之空氣污染物，進一步將造成空氣品質之變異。

3.1 台中原土之一氧化氮排放量 (F_{NO})

台中原土通入純空氣 (0 ppbv)，量測一氧化氮 (NO) 濃度後換算成質量排放率。其實驗式為 $F_{NO}(\text{pg cm}^{-2} \text{sec}^{-1}) = 0.009 \exp(0.1042T_s)$ ，此公式說明土壤排放生物源之一氧化氮與土溫 (T_s) 有極大相關性 (圖 3.1)。此結果符合生化反應理論，由於土壤種類及一氧化氮排放量不同將造成沈降曲線 (dry deposition curve) 改變。

3.2 台中原土之臭氧界面沈降曲線特性 (模式與實驗)

台中原土於臭氧入流濃度 (40 ppbv~200ppbv) 及土溫 (30 50) 時其模擬值與量測值具有相同指數遞減趨勢，但臭氧量測值皆高於模式計算值，此現象說明土壤排放一氧化氮無法與臭氧完全反應生成二氧化氮 (NO_2)。當土壤溫度愈高時且臭氧入流濃度愈高時，模式與實驗之相關性愈佳 (圖 3.2)，其相對誤差愈小。

3.3 台中調理土之臭氧界面沈降曲線特性 (模式與實驗)

台中調理土在不同臭氧入流濃度 (40 ppbv~200ppbv) 及土溫 (30 50) 下時模擬值與量測值具相同線性遞減趨勢，且土溫愈高且臭氧入流濃度愈高時相關性愈佳 (圖 3.3.1)，其相對誤差愈小。

3.4 臭氧界面沈降反應性阻抗特性 (模式與實驗)

台中原土溫度愈高時，排放 NO 之量愈大且模式結果愈佳，此現象說明 NO 排放量形成反應性阻抗 (R_{Sr})； $R_{Sr}^{-1}(\text{cm sec}^{-1})=0.0001\exp(T_s)+0.1455$ ，圖 3.4.1 說明反應性阻抗為土溫之一次

反應特徵，呈現指數遞減曲線。此亦間接說明土壤中脫硝菌之代謝生成 NO 量與反應性阻抗曲線具有類似之行為特性。圖 3.4.2 說明沉降距離(時間)愈長則反應性阻抗愈小，其為長程傳輸模式重要修正因子。土溫亦是顯現反應性阻抗之主要差異因子。

3.5 臭氧界面沈降運動性阻抗特性(模式與實驗)

台中調理土之沈降阻抗，視為台中原土之運動性阻抗 (R_{Sk}); $R_{Sk}^{-1}(\text{cm sec}^{-1})=0.0108T_s+1.4012$ ，圖 3.5 說明運動性阻抗隨土溫之增加而呈線性遞減關係，無一次反應之特性，此現象說明熱泳(熱擴散)運動是決定臭氧沈降之主要因子。

3.6 台中原土二氧化氮 (NO_2) 生成特性

台中原土因排放 NO 與臭氧沈降產生二氧化氮 (NO_2)，圖 3.6 說明在乾沈降槽中 NO_2 濃度與土溫呈對數遞增，此結果證明二氧化氮 (NO_2) 為臭氧沈降與原土排放 NO 產生化學反應 ($\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$) 之定理，亦是本研究提出反應性阻抗存在證明之一。

3.7 臭氧界面沈降阻抗特性(模式與實驗)

界面沈降阻抗(R_S), $R_S^{-1}(\text{cm sec}^{-1}) = 1.1214\exp(0.0118T_s)$ ，由圖 3.7 可知 R_S 隨溫度增加而降低，當土溫大於 40 以上時 R_S 隨路徑(時間)增加而降低，此現象說明在土溫較高時反應性阻抗 (R_{Sr}) 逐漸增加而影響界面沈降阻抗 (R_S) 之大小。

四、計畫成果自評

(1) 完成臭氧沈降模式之理論推導

及實驗論證。

$$C_z = C_i \left[1 - \exp \left[- \left(R_b + \frac{R_{Sk} R_{Sr}}{R_{Sk} + R_{Sr}} \right) \frac{z}{l} \right] \right]$$

C_z (pg cm^{-3} ; ppbv): 臭氧在乾降槽內高度 z 時之濃度; $\hat{\alpha}(\text{sec})$ 臭氧沉降之平均停留時間; C_i (pg cm^{-3} ; ppbv): 臭氧流入乾降槽之濃度; 邊界條件: $C_z = 0$ (pg cm^{-3} ; ppbv) at $z = 0$ and $z = H$ (沉降槽高度 H) .

(2) 模式中之反應性阻抗 (R_{Sr}) 可取代氣相化學反應之繁雜離散數學計算方法，模式值與實驗值相關性極佳。本實驗證明臭氧界面沈降包括運動性 (R_{Sk}) 及反應性阻抗 (R_{Sr})，且二者在歐姆定律 (Ohm's law) 中為並聯結構，此亦說明在自然界中臭氧界面沈降土壤阻抗應視為可變阻抗之結構，而其控制變因為土溫 (T_s) 及一氧化氮排放量 (F_{NO})。

(3) 沈降模式具有質量守恒之特性，但應用於自然界時，則應考慮由於壁損失 (wall loss) 所產生之沈降高估現象。因模式有許多基本假設，在實際應用時，須謹慎核對相關條件 (如土壤種類、流速、地表粗糙度等)。

(4) 本計畫完成國內首次之臭氧沈降土壤模式及實驗，實驗線性誤差 ± 6 ppbv，相對誤差 $\pm 15\%$ ，校正誤差 $\pm 10\%$ 。沉降模式計算結果顯示具有收斂之特性，距離(停留時間)愈長，模擬值愈佳。研究亦解析出土壤變異性將影響空氣品質之實證，此結果將造成空氣污染總量管制及空氣品質模式應用時之新參考依據。

五、參考文獻

Carmichael G.R., Peters L.K., Kitada T. (1985), A Second Generation Model for Regional-Scale Transport/Chemistry/Deposition. Atmospheric Environment. 20, 173-188.

Hicks B.B., Matt D.R. and Mcmillen R.T. (1989), A Micrometeorological Investigation of Surface Exchange of O₃, SO₂ and NO₂: A Case Study. Boundary-Layer Met. 47, 321-336.

Hutchinson, G.L.; Guenzi, W. D.; Livingston, G.P. (1993): Soil Water Control on Aerobic Soil emission of Gaseous Nitrogen Oxides. Soil Biol. Biochem. 25(1), 1-9

Padro J., Hartog G.D., Neumann H.H. (1991), An Investigation of the ADOM Dry Deposition Module Using Summer O₃ Measurements above a Deciduous Forest, Atmospheric Environment. 25A, 1689-1704.

Padro J., Massman W.J., Shaw R.H., Delany A. (1994), Dncley S.P., A Comparison of Some Aerodynamic Resistance Methods Using Measurements over Cotton and Grass from the 1991 California Ozone Deposition Experiment. Boundary Layer Meteorology. 71, 327-339.

Padro J. (1996), Summary of Ozone Dry Deposition Velocity Measurements and Model Estimates over Vineyard, Cotton, Grass and Deciduous Forest in Summer. Atmospheric Environment. 30, 2363-2369.

Unsworth M.H., Heagle A.S. and Heck W.W. (1984), Gas Exchange in Open-Top Field Chambers- Resistances to Ozone Uptake by Soybeans. Atmospheric Environment. 18, 381-385.

Williams E.J., Guenther A. and Fehsenfeld F.C. (1992), An Inventory of Nitric Oxide Emissions from Soils in The United States. J. of Geo. Res. 92, 7511-7519.

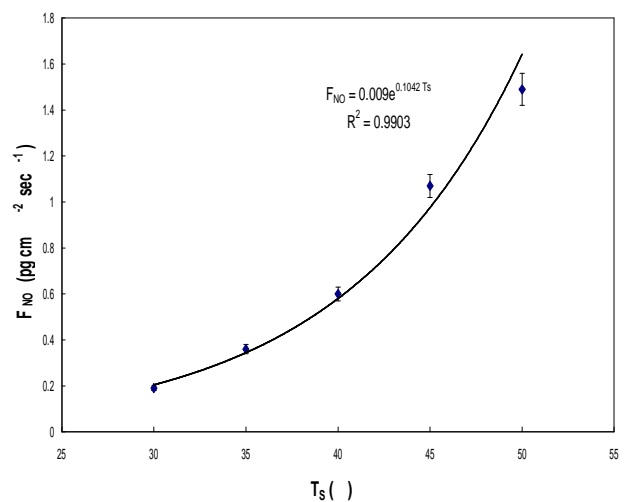


圖 3.1 台中原土之一氧化氮質量排放率

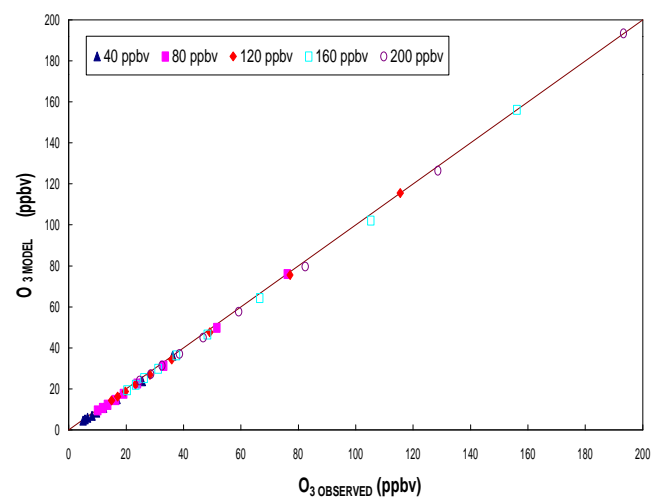


圖 3.2.2 台中原土之臭氧界面沉降散度圖。(土溫30 °C)

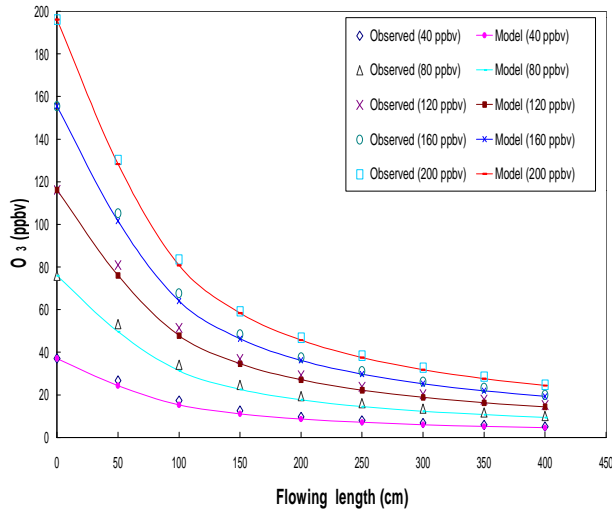


圖 3.3.1 台中調理土之臭氧界面沈降曲線。(土溫 30°C)

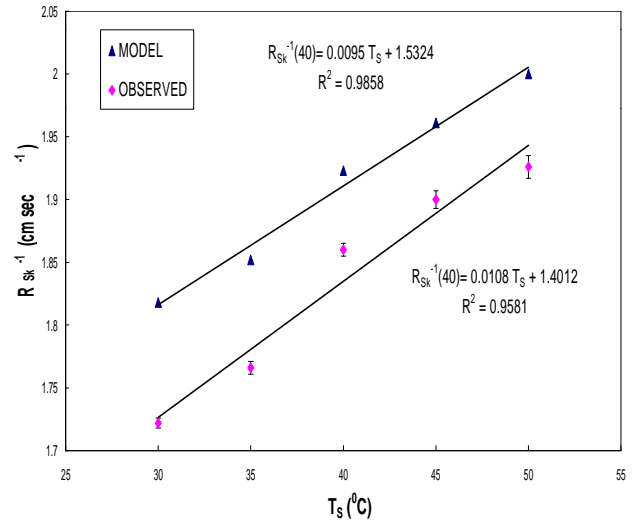


圖 3.5 臭氧界面沈降運動性阻抗特性。(Inflow O₃ of 40 ppbv)

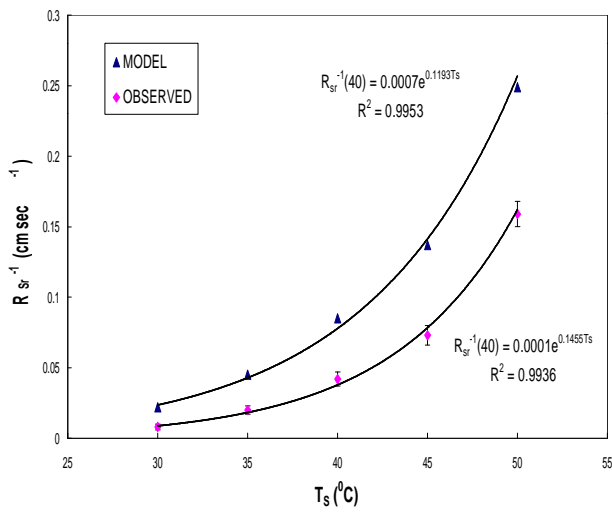


圖 3.4.1 臭氧界面沈降反應性阻抗特性。(Inflow O₃ of 40 ppbv)

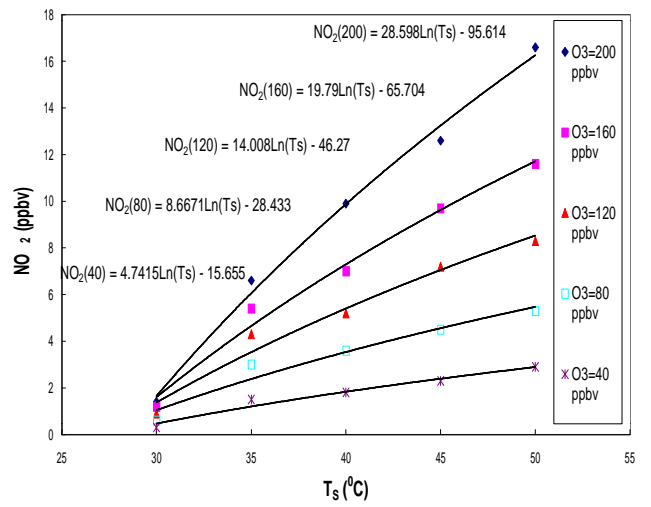


圖 3.6 台中原土二氧化氮生成量特性。(on the end of chamber)

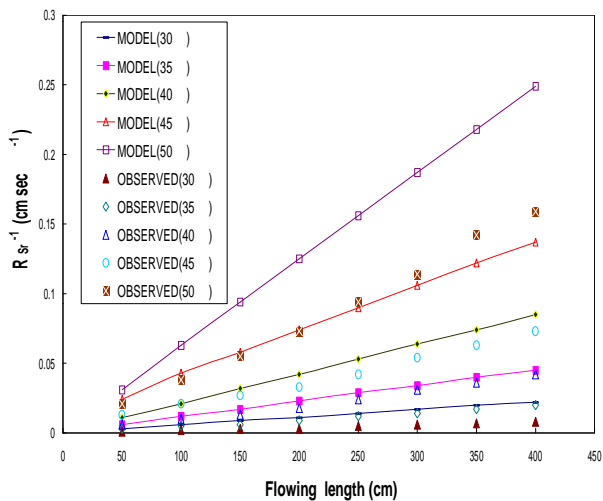


圖 3.4.2 反應性阻抗與路徑及溫度之變量分析。(Inflow O₃ of 40 ppbv)

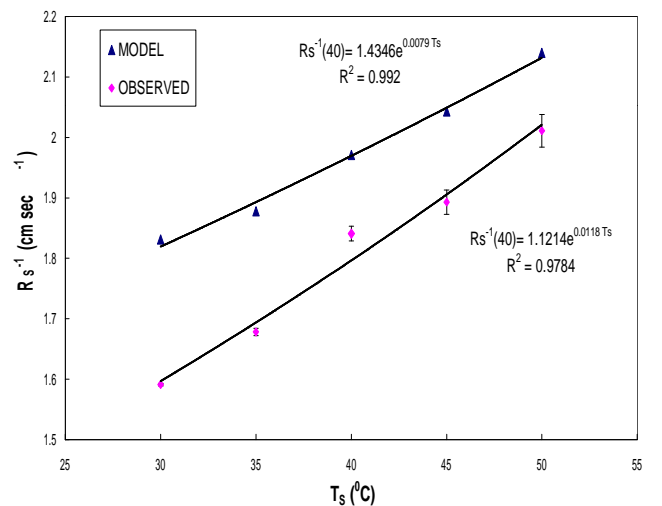


圖 3.7 台中原土臭氧界面沈降阻抗特性。(Inflow O₃ of 40 ppbv)