



# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 氣膠含水率對散光係數影響之探討(2/2)

### Research on the Effects of Aerosol Water Content on Scattering Coefficient

計畫編號：NSC 90-2211-E-002-052

執行期限：90年8月1日至91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

計畫參與人員：陳律言 國立台灣大學環境工程學研究所

#### 一、中文摘要

本研究延續前一年度解析微觀物理模型中各因子對散光係數之影響。另一方面，利用前年度建置完成之氣膠製備設備以及氣流濕度控制設備，配合測試腔及經局部改裝之量測儀器，測量不同濕度下氣膠微粒之分徑濃度及散光係數，藉以評估氣膠含水率對散光係數之影響機制。

本研究測定氯化鈉、硝酸銨及硫酸銨等單一及混成成份多粒徑分布之氣膠微粒群於不同相對濕度下所對應含水率下之散光係數，並據其濕度條件推算含水率，配合模式推算結果加以比較。測定結果顯示：純鹽類及混合鹽類氣膠微粒於不同含水率之粒徑變化情形，與以往吸濕相關研究所得者相近且略小，並有隨起始粒徑增加而增加其成長倍數之情形。純鹽類及混合鹽類氣膠微粒於不同含水率之散光係數變化情形，則並未與粒徑般呈一單調遞增趨勢，主要原因應為不同大小微粒散光效率為其粒徑之非線性函數。

積分散光儀實測結果均較以分徑濃度測值配合米氏散射理論推算所得結果為低(約 12%至 34%不等)，除積分散光儀本身之系統截去誤差外，主要應與受測氣膠微粒於散光儀器中受熱失去水份，體積縮小有關。本研究在模式中考慮受測氣膠微粒受熱失去水份之情形，則可得到較小之理論值，其與實測值結果差距則縮小至 7%至 14%。

**關鍵詞：**氣膠、微粒、含水率、散光、散光係數

#### Abstract

Utilizing the facilities set up in the previous year, changes of aerosol size distribution and scattering coefficient are measured in the relative humidity-manipulated scenarios to resolve the mechanism of aerosol water content affecting scattering coefficient.

The poly-dispersed sodium chloride, ammonium nitrate, and ammonium sulfate particles were prepared as pure-salt test particles. Internally mixed ammonium nitrate and ammonium sulfate particles were also used for test. The size distribution change of test particles can be surveyed by examining particle size change between 30% RH and 90% RH. The results show that the size change gets larger with larger initial particle size. The particle size change values are similar as those reported by other studies. The scattering coefficients corresponding to different RH do not follow the same trend as particle size. The cause should be the non-linearity behavior of scattering efficiency with particle size.

The nephelometer readings are systematically higher than the theoretical estimation with a difference of 12% to 34%. The modified theoretical solution considering particles' evaporation in nephelometer leads to a less difference of 7% to 14%.

**Keywords:** Aerosol, Light scattering, Scattering coefficient, Water content.

## 二、緣由與目的

能見度損減與地球能量收支之核心機制為大氣微粒之散光行為。氣膠散光機制之兩大不確定性為：氣膠光學折射率與分徑濃度。以往研究指出：次微米吸水性微粒分徑濃度變化對散光係數影響較光學折射率變化顯著。同時，我國高相對濕度之氣候特徵使大氣微粒多處於與高濕度平衡之狀態。因此在測定大氣氣膠散光係數時，積分散光儀加熱之受測腔中實為利於其含水份蒸發之環境。在此過程中之微粒含水率變化，將改變其光學折射率及分徑濃度。導致積分散光儀測得之散光係數因氣膠含水率變化而與大氣環境中之量值有所出入。因此本研究將探討目的設定為探討氣膠含水率對散光係數之影響。為進一步解析此課題，本研究進一步規劃如下之各分項目標，以期系統化地在兩年研究期中獲致足以描述相關機制之研究成果：

1. 建立氣膠散光係數與分徑濃度關係。
2. 探討氣膠含水率變化對粒徑影響。
3. 探討氣膠粒徑變化對分徑濃度影響。
4. 探討氣膠含水率對光學折射率影響。
5. 解析氣膠含水率對氣膠散光影響機制。

本年度承繼前一年度之研究成果及業經建置之研究設備，主要獲致之成果集中於第3,4,5項分項目標之達成。

## 三、文獻回顧

大氣氣膠(尤其是其主要成分：硫酸鹽與硝酸鹽)與可見光互動關係，為能見度相關研究之焦點所在。[1]消光為散光與吸光之總和效應，其中尤以氣膠散光機制與大氣能見度關係最為密切。物質散光過程包含電子受激發及再放射兩部分。而在同一方向上減少之光能量，形成巨觀之散光現象。[2]巨觀尺度之描述為：平行光自光源行經一段光徑抵達末端區域，受到位於光徑體積內氣膠影響，造成末端光強度與光源光強度之差異。通常以 Bouguer's Law 描

述此現象。[3]

如自微觀中光波長與微粒粒徑關係思考，則可將空間尺度參數( $\alpha = \pi d_p / \lambda$ )視為光波與微粒間能量互動型式之指標。當 $\alpha$ 遠小於1時，此物理系統之散射行為則可以雷利散射(Rayleigh scattering)描述，其散光效率係數(scattering efficiency,  $Q_{ext}$ )為 $\alpha$ 值與光學折射率之函數。當 $\alpha$ 遠大於1時，則將散光效率係數設為2。然大氣微粒粒徑與可見光波長關係， $\alpha$ 值接近1。此時微粒散光行為可以米氏散射(Mie scattering)理論描述。而此時散光效率係數則涉及複雜之數值計算，而多以數值方法解之，如BHMIE副程式。[2]以微觀模型為基礎，微粒群之散光係數即可藉光徑體積中微粒分徑濃度、微粒截面積與散光效率係數乘積加總後得到。

大氣微粒散光性質之兩大不確定性來源為：微粒光學折射率與其分徑濃度。[4]其中氣膠光學折射率由微粒組成物種決定，然大氣微粒組成複雜，以往研究取得之樣品多為由眾多微粒組成之整體樣品(bulk sample)。[5]因此其化學分析結果僅代表此樣品之總體化學組成，而非各微粒之化學組成。在應用此類分析結果解析各微粒化學組成，Hasan與Dzubay[6]提出內部與外部混合(internal and external mixture)兩種極端之假設情形探討。以往以整體氣膠樣品為對象之研究[7]亦僅援引此二假設，並與野地觀測結果對照，認定此二種混合型式差異不大，並未指出何者較接近實際微粒散光行為。以單一微粒為對象之研究雖可控制其化學組成[8]，仍受限於微粒產生技術，僅能探討15至25  $\mu\text{m}$ 微粒，而無法解析米氏散射現象。微粒分徑濃度則由於氣膠分徑濃度量測儀器發展，使此參數在足夠長時間尺度內之解析有相當可靠性。[9]然大氣微粒水份含量，往往隨環境溫濕度而變，從而造成分徑濃度變化，並影響散光係數推算。目前專注於多顆多成份微粒水份即時量測之研究，解析氣膠散光行為仍侷限於大粒徑微粒。[10]

微粒散光係數量測技術主要分為光徑式量測儀(teleradiometry) [11]及積分散光式量測儀(integrating nephelometry)[12]兩大類。光徑式量測儀架構與 Bouguer's Law 物理模型相似，以光強度減少比例推算微粒散光係數。積分散光式量測儀則以積分散光儀(integrating nephelometer)為代表，其將受待測氣流引入受測腔，再以鹵素燈照射，藉光電倍增管測量來自受測腔特定光徑之光子頻率，配合壓力與溫度校正，扣除受測腔器壁貢獻，求取微粒散光係數。然積分散光儀仍有幾個缺點：氣膠可能在其受測腔中失去水份[13]、受限於散射角度，只能對細微粒測得良好之散光係數[14]。在後續相關研究中 Ruby[15]則指出尤其在大氣相對濕度超過 60%之情形下，大氣濕度將干擾積分散光儀之測值。是故，積分散光儀內氣膠水份含量變化相關現象仍尚待探討之空間。積分散光儀中之流動型態及光電倍增管之信號，亦為新近研究重點。Anderson 及 Ogren[16]雖指出 TSI 3563 型積分散光儀受測腔可視為體積 2.5 升之連續攪拌式反應槽，惟其並未出示相關實證數據。測量時間尺度之相關研究，先後有 Bodhaine[17]、Bodhaine 等[18]及 Anderson 等[19]之相關研究，均對不同校正氣體(span gas)之光電流信號作詳盡之討論。惟校正氣體僅能提供散光介質混合均勻之受測情況，然氣膠在受測腔內之行為終究與之不同。且校正氣體所能提供之標準光電流強度亦不足以涵括所有之氣膠散光係數範圍，將形成以局部信號之線性反應行為代表外延部分行為之現象。

#### 四、結果與討論

##### 1. 不同濕度下微粒粒徑變化

本研究應用第一年度所建置之實驗設備，測定不同濕度控制條件下，自行產製之多粒徑氣膠微粒之粒徑分布情形變化。測試之微粒係應用氯化鈉、硫酸銨及硝酸銨等純物質鹽類為之。此外並以大氣微粒中富含之硫酸銨及硝酸銨兩種鹽類內部混之鹽類加以測試。

本研究之測定結果顯示：純物質及內

部混合鹽類微粒在不同濕度時具有不同之粒徑分布，如以 RH30%時之粒徑分布作為常規化粒徑之基準，考量本研究所測定之 RH90%下之氣膠分徑濃度變化，則可獲致與其他氣膠吸濕相關研究相近之粒徑成長倍數結果。而就單一鹽類及混合鹽類所製備之不同大小微粒間比較，本研究則測得不同之粒徑成長倍數。測定之結果如下表所示。

表 1 不同濕度下微粒粒徑成長倍數變化

粒徑 (nm)	82	95	202
NaCl	2.11	2.13	2.14
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.76	1.78	1.82
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.64	1.65	1.66
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 與 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 內部混合	1.68	1.69	1.71

##### 2. 不同濕度下氣膠散光係數變化

如前所述，本研究測定結果顯示：純物質鹽類微粒在不同濕度時具有不同之粒徑分布，亦使微粒群具有不同之散光係數。如以 RH30%時之粒徑分布作為常規化粒徑之基準，考量本研究所測定之 RH90%下之氣膠散光係數變化，則可獲致與其他氣膠吸濕相關研究相近之散光係數變化結果。而就單一鹽類及混合鹽類所製備之不同大小微粒間比較，本研究則測得不同之粒徑成長倍數(本研究係產製具有不同中位粒徑而其粒徑分布之幾何標準偏差均落於 1.8 至 1.9 間之測試微粒)。測定之結果如下表所示。

表 2 不同濕度下散光係數變化

測試劇本 CMD (nm)	408	497	587
NaCl	2.03	2.07	2.05
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	1.56	1.58	1.62
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.44	1.45	1.43
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 與 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 內部混合	1.58	1.59	1.51

氣膠散光係數變化並不如特定粒徑區間之微粒粒徑般之隨著粒徑分布之中位粒

徑增加而遞增。究其原因，應為不同大小微粒在不同濕度下取得水份而改變其含水率，並改變其大小，然而該粒徑區間微粒所貢獻之散光係數尚受其對應之散光效率影響，且此散光效率為粒徑之非線性函數，從而使此相應之散光係數變化並非呈現單調遞增之趨勢。

### 3. 含水氣膠散光係數與模擬值比較

總體而言，本研究以積分散光儀實測結果，均較以測定所得分徑濃度測值配合米氏散射理論推算所得結果為低(約12%至34%不等)，除積分散光儀本身之系統截去誤差外，主要應與受測氣膠微粒於散光儀器中受熱失去水份，體積縮小有關。本研究在模式中考慮受測氣膠微粒受熱失去水份之情形，則可得到較小之理論值，其與實測值結果差距則縮小至7%至14%。

## 五、計畫成果自評

本研究成果已完成原規劃之全程二年度工作進度，且獲致成果與預期相近。目前部分成果已於2000年AAAR研討會中發表[20]，惟後續仍將持續努力將研究成果以期刊論文型式發表。

## 五、參考文獻

- [1] Seinfeld, J. H. 1989, Urban air pollution: state of science, *Nature*, 243, 745-752.
- [2] Bohern, Craig F. and Donald R. Huffman. 1983, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. John-Wiley & Sons, New York.
- [3] Hinds, William C. 1999, *Aerosol Technology - Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. John-Wiley & Sons, New York.
- [4] USEPA 1996, *Air Quality Criteria for Particulate Matter*. Research Triangle Park. EPA-600/P-95-001aF.
- [5] Mathai, C. V., John G. Watson, Jr., C. Fred Rogers, Judith C. Chow, Ivar Tombach, Judith O. Zwicker, Thomas Cahill, Patrick Feeney, Robert Eldred, Marc Pitchford, and Peter K. Mueller, 1990. Intercomparison of ambient aerosol sampler used in western visibility and air quality studies, *Environ. Sci. Tech.*, 24, 1090-1099.
- [6] Hasan, H. and T. G. Dzubay 1983, Apportioning light extinction coefficients to chemical species in atmospheric aerosol, *Atmos. Environ.*, 17, 1573-1581.
- [7] Malm, William C. and Sonia M. Kreidenweis 1997, The effect of models of aerosol hygroscopicity on the apportionment of extinction, *Atmos. Environ.*, 31, 1965-1976
- [8] Tang, I. N. 1997, Thermodynamic and optical properties of mixed-salt aerosols of atmospheric importance, *J. Geophys. Res.*, 102, 1883-1893.
- [9] Sioutas, Constantinos, Eileen Abt, Jack M. Wolfson, and Petros Koutrakis. 1999, Evaluation of the measurement performance of the scanning mobility particle sizer and aerodynamic particle sizer, *Aerosol Sci. Tech.*, 30, 84-92.
- [10] Rogers, C. F., J. G. Waston, D. Day, and R. G. Oraltay 1998, Real-time liquid water mass measurement for airborne particulates, *Aerosol Sci. Tech.*, 29, 557-562.
- [11] Middleton, W. E. K. 1958, *Vision Through the Atmosphere*. University of Toronto Press, Ontario, Canada.
- [12] Ruby, M. G. and Alan P. Waggoner 1981, Intercomparison of integrating nephelometer measurements, *Environ. Sci. Tech.*, 15, 109-113.
- [13] Dzubay, Thomas G., Robert K. Stevens, Charles W. Lewis, Hern, Don H., William J. Courtney, John W. Tesch, and Mark A. Mason 1982, Visibility and aerosol composition in Houston, Texas, *Environ. Sci. Tech.*, 16, 514-525.
- [14] Ensor, David S. and Alan P. Waggoner 1970, Angular truncation error in the integrating nephelometer, *Atmos. Environ.*, 4, 481-487.
- [15] Ruby, M. G. 1985, Visibility measurement methods: Integrating nephelometer, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, 35, 244-248.
- [16] Anderson, Theodore L. and John A. Orgen 1998, Determining aerosol

- radiative properties using the TSI 3563 integrating nephelometer, *Aerosol Sci. Tech.*, 29, 57-69.
- [17] Bodhaine, B. A. 1979, Measurement of the Rayleigh scattering properties of some gases with a nephelometer, *Applied Optics*, 18, 121-125.
- [18] Bothaine, Barry A., Norman C. Ahlquist and Russell C. Schnell 1991, Three-wavelength Nephelometer Suitable for Aircraft Measurement of Background Aerosol Scattering Coefficient, *Atmos. Environ.*, 25A, 2267-2276.
- [19] Anderson, T. L., D. S. Covert, S. F. Marshall, M. L. Laucks, R. J. Charlson, A. P. Waggoner, J. A. Orgen, R. Caldow, R. L. Holm, F. R. Quant, G. J. Sem, A. Wiedensohler, N. A. Ahlquist, and T. S. Bates 1996, Performnace characteristics of a high-sensitivity, three-wavelength, total scatter / backscatter nephelometer, *J. Atmos. Ocean. Technol*, 13, 967-986.
- [20] Chen, Lu-Yen, Mei-Chun Chou, Liang-Kung Hwang, Fu-Tien Jeng, Wen-Yinn Lin, and Chih-Chieh Chen. 2000, "Aerosol scattering interferenced by humidity", 19<sup>th</sup> Annual AAAR Conference, St. Louis, U.S.