

氣溶膠大氣汙染

蘇賢錫

國立臺灣師範大學物理系

一、前言

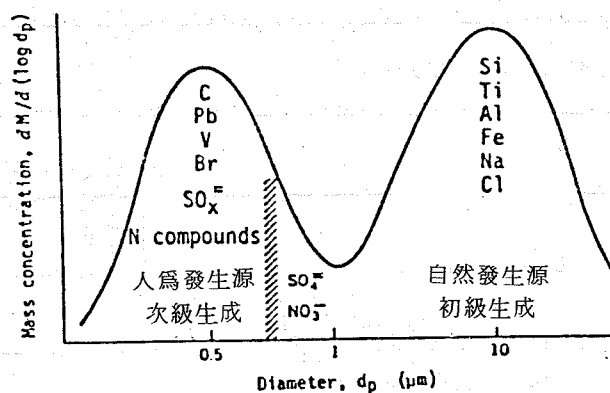
大氣中的氣溶膠 (aerosol) 粒子，因其發生歷程的不同而分為初級粒子 (以粒子形態直接釋放在大氣中者) 與次級粒子 (先以氣體狀態釋放後，經過物理及化學變化而成為粒子者) 兩大類。本文將簡單介紹大氣氣溶膠粒子的特性，大氣中次級粒子的生成，浮游粒子狀物質發生源的貢獻率推定等問題。最後，稍微檢討最近因為蘇俄車諾比爾原子爐事故而大家更加關心的核能發電所導致之放射性氣溶膠粒子問題。

二、大氣氣溶膠粒子的特性

氣溶膠粒子的物理及化學特性與其在大氣中的行為，全視粒子直徑、濃度、化學組成等粒子固有的特性以及介質 (大氣) 的狀態而定。濃度的基準可用個數、表面積或體積 (重量) 來表達，但須依照研究對象來選定最適合於該評量的基準。

現在，依照大氣氣溶膠粒子大小來表達重量濃度時，因為粒子發生歷程與消滅歷程的不同而多半成為如圖一所示的圖形，構成以 $2\mu\text{m}$ 左右為波谷而其兩側有波峯的二山型分佈。小粒子直徑一側的微小粒子，主要由人為起源的初級粒子與在大氣中從氣體粒子化的次級生成粒子所組成，其主要化學組成包括 C , Pb , V , Br , SO_4^{2-} , NO_3^- 等。另一方面，大粒子直徑一側的粗大粒子則由土壤粒子與海鹽等自然起源的粒子所組成，其主要成分是 Si , Ti , Al , Fe , Na , Cl 等。

大氣氣溶膠粒子中的成分，隨地點與時間而大幅變動，但就都市的長期平均趨勢而言，碳的成分最多，占全部粒子的 20 ~ 30%，而碳成分中的元素狀碳與有機碳的比率



圖一 大氣氣溶膠粒子大小分佈

大約是 2 : 1。有機碳中的多環芳族碳氫化合物是致癌性物質，早已引起大家的關心。

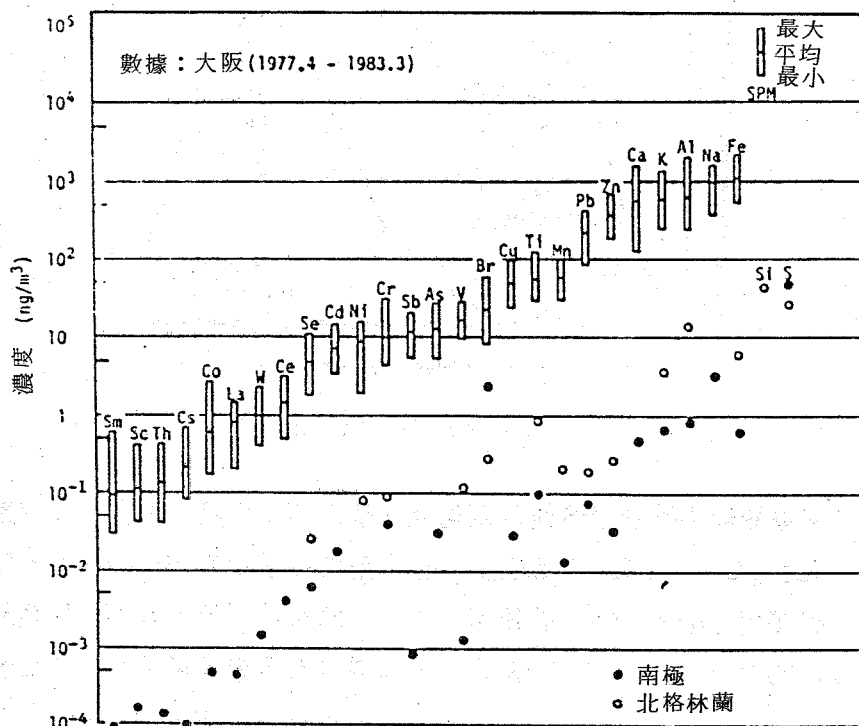
SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ 等離子成分也占全部粒子中的 20~30%，並且隨季節而大幅變動。離子成分中， SO_4^{2-} 的比率最大，尤其是在夏天， SO_4^{2-} 往往超過 20%。通常 NO_3^- 占 SO_4^{2-} 的 1/2 ~ 1/3 左右，但其濃度有冬天較夏天為高的趨勢，與 SO_4^{2-} 的情形相反。

金屬成分在全浮游粒子狀物質中所占的比率是十幾個%。圖二表示日本大阪在 1977 年 4 月到 1983 年 3 月，6 年間的浮游粒子狀物質與 31 種金屬元素的平均濃度與最大及最小濃度。金屬元素的濃度之間，最大相差 1 萬倍左右，又與非污染地區的南極與北極地帶的濃度比較起來，各元素的濃度都在 $10^2 \sim 10^4$ 倍左右。

大氣氣溶膠從發生到消滅的過程中，其特性發生各種變化，而其變化歷程包括：①輸送（移流、擴散），②新粒子生成，③凝縮、蒸發、化學反應，④凝集，⑤乾性與濕性沈澱除去等。最近大家所關心的話題之一是酸雨，這可以說是伴隨物理及化學變化的大氣污染物質之大氣輸送，擴散與沈澱除去問題的典型例子。

三、大氣中的次級粒子生成

當氣體物質釋放後，在大氣中發生物理及化學變化而粒子化的次級粒子，在世界上占全部粒子的 40~50%。次級粒子的前驅物質（氣體污染物質）的濃度較高的污染都市大氣中，次級粒子占氣溶膠粒子相當多的部分，尤其是直徑 $2 \mu\text{m}$ 以下的微小粒子中，次級粒子所占的比率，有時高達 84%。以下討論有關大氣中的次級粒子生成之問題。



圖二 日本大阪浮游粒子狀物質與南極、北極的比較

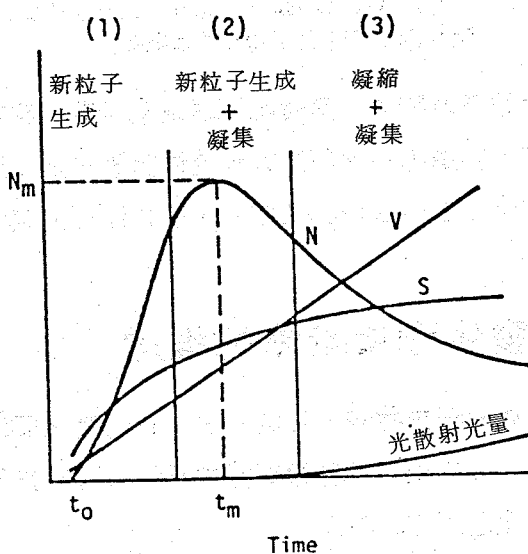
由氣體生成氣溶膠粒子的過程有兩種：①依靠相變化（從氣相到液相或固相）來生成新粒子的均勻核晶過程（homogeneous nucleation）與②氣體分子凝縮成為原有的微小粒子，或因吸附或化學反應而被原有的微小粒子所包圍的結果變成粒子的不均勻核晶過程（heterogeneous nucleation）。從粒子的觀點來看，不均勻核晶過程可以當做粒子的成長問題來處理。

至於環境大氣中的氣體轉換成為粒子的過程，主要是硫酸鹽、硝酸鹽、碳氫化合物（HC）粒子的生成，而這些粒子的先驅物質 SO_2 ， NO_x ，HC 氣體轉換成為粒子的過程，可以整理成為表 1。其中伴隨 SO_2 氣體的氧化所產生的硫酸霧或硫酸鹽粒子生成的問題，一直最受大家的注意，在理論上與實驗上，均有相當的研究成果。

一般而言，僅從氣相系統生成新粒子時，所生成粒子的個數濃度 N ，表面積濃度 S ，以及體積濃度 V ，其隨時間變化的情形，如圖三所示，反應剛開始時，新粒子生成（均勻核晶過程）占優勢，但隨著粒子數濃度的增加而凝集效果增大，又因氣體分子逐漸凝聚（不均勻核晶過程）成為粒子而新粒子生成衰退，終於不均勻核晶過程占優勢。此外，體積濃度大約與時間成正比而增大，其斜率 dV/dt 代表瓦斯轉換成為粒子的速

表一 SO_2 , NO_x , HC 轉換成粒子的過程

SO_2 轉換成爲硫酸鹽	1. 均勻反應 a. 直接的光化學反應 b. 間接的光化學反應 2. 多相反應 a. 液滴中的氯化 b. 液滴中的接觸氧化 c. 粒子表面的接觸氧化	$\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{光, O}_2, \text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{SO}_2 \xrightarrow[\text{OH, HO}_2, \text{RO}_2 \text{ 等}]{\text{光, HC, NO}_x, \text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{液滴}} \text{H}_2\text{SO}_3$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{SO}_2 \xrightarrow[\text{重金屬離子}]{\text{O}_2, \text{液滴}} \text{SO}_4^{2-}$ $\text{SO}_2 \xrightarrow[\text{碳, 粒子}]{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{SO}_4$
NO_x 轉換成爲硝酸鹽	1. 均勻反應 a. 無機鹽的生成 b. 有機鹽的生成 2. 多相反應 a. 液滴反應 b. 粒子表面的接觸氧化	$\text{OH} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{HNO}_3$ $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ $\text{RO} + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{RONO}_2$ $\text{RO}_2 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{RO}_2\text{NO}_2$
HC 轉換成爲粒子狀有機物	1. 均勻反應 a. 以 OH 與 O_3 氧化成爲低蒸氣壓有機物質	



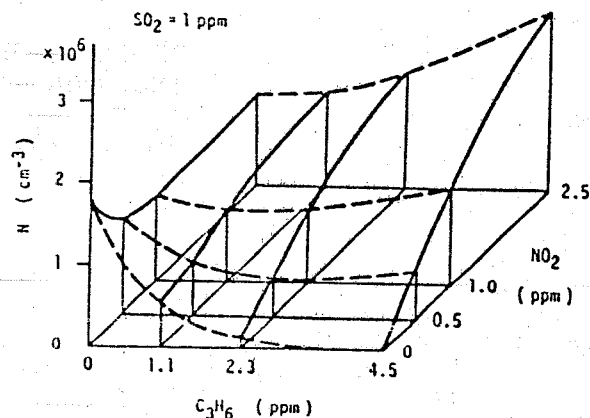
圖三 氣相系統新粒子的濃度隨時間變化的情形

N : 個數濃度
 S : 表面積濃度
 V : 體積濃度

率。

另一方面，反應初期就含有粒子的氣體——粒子系，自其初期即伴隨均勻核晶過程與不均勻核晶過程，而兩者的優劣全視原有粒子量而定。

就新粒子生成過程而言，氣體系的粒子生成勢（forming potential）可由所生成氣溶膠粒子數濃度的大小來估計。圖四是 $\text{SO}_2/\text{NO}_x/\text{HC}$ = 丙烯系的光化學式粒子生成勢與 NO_2 及丙烯初期濃度的函數關係之三維圖形。新粒子生成勢隨 SO_2 濃度的增加而顯著增大，可見在大氣中生成粒子時， SO_2 扮演重要角色。另一方面， NO_2 與 HC 對新粒子生成勢的影響，與各自的濃度及其濃度比有極其複雜的定性傾向。同時，新粒子生成勢也與 HC 的種類（亦即 HC 的光化學反應性）有密切關係。



圖四 $\text{SO}_2/\text{NO}_x/\text{C}_3\text{H}_6$ 系的光化學式粒子生成勢對 NO_2 及 C_3H_6 初期濃度的函數關係

SO_2 在大氣中生成 SO_4^{2-} 粒子的問題，與酸雨問題息息相關，經常普受重視，而大氣中的 $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ 轉換速率，經過都市大氣流與煙流的實際測定以及摹擬（simulation）計算的結果汙染都市大氣中是 $1 \sim 10\%/\text{h}$ 左右，而非汙染大氣中則其值稍小。

四、大氣氣溶膠發生源貢獻率的推定

從發生源向大氣中釋放的汙染物質，經過各種的特性變化而抵達環境中。就大氣氣溶膠汙染而擬定大氣環境保護措施，或進行環境影響評估時，首先必須正確掌握發生源的排出強度與環境中的濃度之間的關聯性。

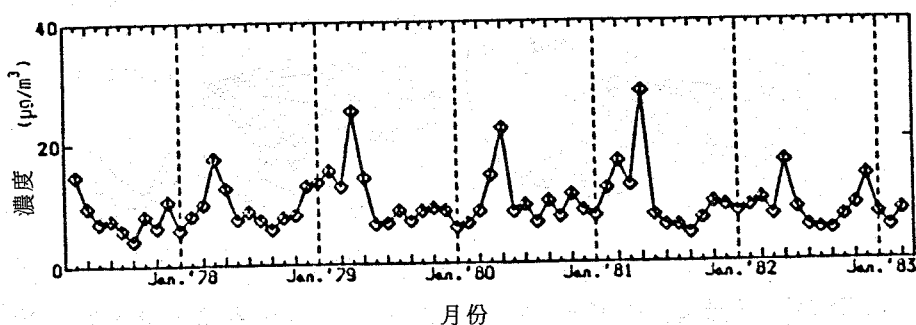
就氣體狀物質而言，這項關聯性通常用所謂大氣擴散模式來探討，換言之，用發生源的排出量乘以大氣中的擴散效果（當然要考慮到氣象，地形等因素）來推定。關於氣

溶膠粒子的大氣污染問題，原則上這大氣擴散模式可以適用，但在另一方面，利用粒子濃度，粒子直徑、化學組成、粒子形狀等大氣氣溶膠粒子的特性，根據環境〔相當於感受體（receptor）〕中所測定的數據來推定貢獻率的所謂感受體模式（receptor model）已被開發，廣泛加以應用。

感受體模式大致上可以分為，利用顯微鏡的形態觀察法，利用流跡線分析的物理解析法，以及按照各化學組成的濃度數據之化學解析法。化學解析法是利用有關發生源及大氣中粒子化學組成濃度的資訊之方法，可就各種發生源的污染度貢獻率做定量性的評估，而其主要方法包括因子分析法，CEB（Chemical Element Balance）法，TTFA（Target Transformation Factor Analysis）法等。

因子分析法是將複數樣品的各種化學元素之濃度變化予以分析，以期獲得發生源資訊的方法，但其發生源的貢獻率只能以距離平均值的偏差來表示，不能求得絕對量。另一方面，CEB法是對單一樣品的解析法，雖然預先需要發生源種類總數與各發生源的粒子之化學組成（亦即發生源profile）的定量知識，但其手法比較簡單，所以普受歡迎，廣泛應用。使發生源profile與receptor的粒子化學組成互相對應，利用最小二乘法來求兩者的物料平衡（mass balance），即可推定發生源的貢獻率。在分析化學的領域所開發的TTFA法是改良因子分析法且採取CEB法的優點之方法，其特徵在於所謂target transformation轉動的一種因子軸之轉動，其目的在解析過程中決定發生源種類數與發生源profile，而對各樣品的發生源貢獻之推定，也可以用絕對量來評估。

圖五是日本大阪環保局自1977年4月到1983年3月的72個月間，就浮游粒子狀物質中的金屬，按照其成分而求出每月平均濃度的數據，再應用CEB法來推定發生源貢獻率的部分結果，充分顯示土壤粒子污染貢獻濃度的每月變化情形。該局的調查指出，土壤粒子在浮游粒子狀物質中所占的比率，這6年的平均是22%。



圖五 日本大阪 1977 至 1983 年間浮游粒子金屬的平均濃度

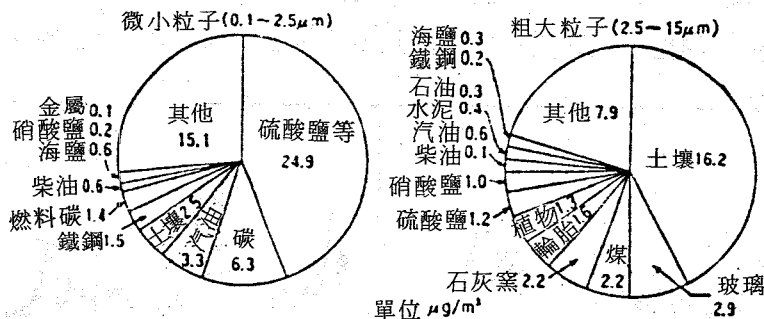
前已說過，大氣氣溶膠粒子大約以 $2\mu\text{m}$ 為界線，其發生歷程，除去歷程，以及化學組成迥然不同。當研究計畫 Quail Root II 的一環所實施，而利用 CEB 法與美國休斯敦市粒子污染濃度數據來推定發生源貢獻率的結果，按照微小 ($0.1\sim 2.5\mu\text{m}$) 與粗大 ($2.5\sim 15\mu\text{m}$) 粒子來表示者，如圖六所示。由圖可見，就都市而言，粗大粒子是土壤粒子而微小粒子是由氣體經粒子化的次級粒子（例如硫酸鹽）占大多數。順便一提，Quail Root II 是以 receptor model 的可信性之檢討為中心課題的大規模研究計畫。

五、核能發電與放射性氣溶膠

最近蘇俄車諾比爾核能發電廠發生大規模爐心熔融事故，而蘇俄國內國外的健康安全問題深受關心。本節簡單介紹原子爐所排出的放射性氣溶膠粒子。

以 1973 年與 1979 年的第一次與第二次石油危機為轉機，世界各國積極開發核能發電，而目前日本有 32 部原子爐 [加壓水型爐 (PWR) 15 部，沸水型爐 (BWR) 16 部，石墨冷卻爐 (GCR) 1 部] 正在運轉中。1985 年度核能發電在總發電量中所占的比率，高達 26 % 左右。

隨著核燃料的燃燒，多量放射性物質積蓄在原子爐中，但若原子爐正常運轉，則依靠燃料蓋覆管，原子爐壓力容器，原子爐收容器（原子爐建築物）等幾層封閉器材，可將這些放射性物質予以封閉在原子爐內，並且透過高性能 HEPA 濾器以及其他高效率空氣淨化系統，將其收集除去。因此，原子爐正常運轉時，向大氣中釋放的放射性氣溶膠量極微，例如，1975 ~ 79 年，來自世界各國原子爐的放射性氣溶膠粒子，其總平均放出量的推定值是，PWR $2.2 \times 10^9 \text{Bq}[\text{GW}(\text{e})\text{y}]^{-1}$ ，BWR $5.3 \times 10^{10} \text{Bq}[\text{GW}(\text{e})\text{y}]^{-1}$ ，而驗出的核種包括 Sr—90，Co—60，Cs—137，Cs—134，Mn—54 等。[註]



圖六 美國休斯敦市粒子污染的發生源貢獻率

此外，上列期間的稀有氣體 Kr，Xe，Ar 總平均放出量是，PWR $4.3 \times 10^{14} \text{Bq}[\text{GW}(\text{e})\text{y}]^{-1}$ ，BWR $8.8 \times 10^{15} \text{Bq}[\text{GW}(\text{e})\text{y}]^{-1}$ ，均較放射性氣溶膠粒子多 10

[註]：Bq (貝克勒) 為放射性強度的單位。1Bq 等於每秒衰變 1 次。GW = 10^9 瓦特。

萬倍以上，但稀有氣體的化學性質非常穩定，縱然人體吸入攝取，也不會沈澱或積蓄在體內。因此，發生體內傷害的危險性很小。

另一方面，原子爐發生事故時，會生成大量放射性氣溶膠粒子，也有向環境中釋放之虞，所以建造核能發電廠時，必須慎重考慮安全問題。爲了奠定安全措施，通常假定兩種事故，即假想事故與重大事故。

就原子爐的假想事故而言，多半是假定冷却材料損失事故或反應速率事故所引起的爐心熔融。爐心熔融時，Cs, Te, Sb 等高揮發性核分裂生成物不必說，連Ba, Mo, Ru 等低揮發性核分裂生成物以及燃料與結構材料的一部分也在高溫下蒸發，然後凝結生成多量氣溶膠粒子。

至於原子爐的重大事故，本來原子爐內收容器的功能是一種安全防護設備，能防止放射性物質流出至環境中，但重大事故發生時，在收容器內高溫下蒸發的金屬粒子再度凝結而粒子化，然後凝結或吸收氣體成分，或粒子彼此合併成長，最後受到重力的作用而沈澱，或以噴霧而被除去。另一方面，洩漏在環境中的氣溶膠粒子，受到風力的作用而移動及擴散，其濃度急速減小，同時，抵達大地表面附近的粒子，則附著在植物上或建築物上，終被除去。此外，浮游在大氣中的氣溶膠粒子也成爲雨滴核或被收容在降落中的雨滴內，同樣消失在大氣中。附著在植物上的粒子，慢慢由風雨來除去，而半衰期較短的核種，會衰變掉。被放射性粒子污染的食物或水以及浮游粒子，一旦由人類攝取而進入體內時，容易造成重大傷害，因此，重大事故發生時，必須測定大氣與雨水中的放射性強度，停止牛奶的出貨，徹底洗淨蔬菜等。

爐心熔融事故的一例是，1979年3月的美國三哩島TMI 原子爐事故。TMI 爐是PWR 型爐，在日本占所用原子爐總數的一半左右。事故的原因是冷却系統的故障與安全裝置的操作錯誤，結果部分爐心發生熔融，大約 10^{17} Bq 的 I-131 與稀有氣體洩漏在大氣中，而大部分放射性物質被封閉在收容器內，幸未排出。

另一方面，這次的車諾比爾事故，由於所發表的資料不多，其原因不大清楚，但在離開一千數百公里遠的瑞典驗出 I-131, Cs-137, Te-132, Ba-140, Mo-99, Ru-103 等 14 種核分裂生成物的放射性核種，因此，可以視作截至目前最重大的原子爐爐心熔融事故。核能發電是一種龐大科技，有惹起全球性污染之虞，我們必須重新認識安全問題的重要性，無論是在硬體或軟體方面，怎樣細心處理也絕對不過分。

【參考資料】：化學工業，1986年3月號，日本化學工業社。