中央研究院關鍵突破計畫

台灣中西部空氣污染之診斷與歸因研究

期中資料分析報告

(資料期間：2021 年 11 月 – 2023 年 5 月)

計畫執行單位：環境變遷研究中心
計畫主持人：周崇光研究員

中華民國 111 年 10 月

摘　要

空氣污染是受到民眾關切的重要議題，台灣西部是主要都市和工業發展的地區，多數人口也居住在西部地區，我國長期的觀測資料顯示，台灣西部的空氣污染物濃度存在非常強的南北梯度，台中以南的空氣品質和北部地區有顯著的差異，為深入瞭解台中以南的空氣污染成因，提供研擬防制策略所需的科學資料，中研院自 2021 年開始由關鍵突破計畫之持研究團隊進行台灣地區空氣污染相關的調查研究，首期計畫以台中地區為調查研究之範圍。

計畫執行迄今已對台中地區進行 19 個月(2021 年 11 月－2023 年 5 月)的密集調查研究，本報告除列述相關的調查資料，並根據調查資料對影響台中地區空氣品質的因素進行初步的分析，主要的分析結果包括：

1. 2022 年台中市區 $PM_{2.5}$ 年平均和 O_3 1 小時平均值已達國家空氣品質標準，但空污季期間仍會發生持續性的空氣品質劣化現象，導致 $PM_{2.5}$ 日平均值與當日 O_3 最大 8 小時平均值未能符合空氣品質標準，對市民的健康威脅仍需重視。
2. $PM_{2.5}$ 日平均值與當日 O_3 最大 8 小時平均值在空污季期間呈現顯著的正相關，顯示台中市的空氣污染現象主要是由大氣光化學反應造成。
3. 硝酸鹽和衍生性有機氣膠是 $PM_{2.5}$ 濃度增加時最主要的微粒成分，相關之前驅污染物(NO_x 和 VOCs)同時也是 O_3 之前驅物，反映出 $PM_{2.5}$ 與 O_3 污染的共通性。
4. NO_x 之氧化衍生物以 HNO_3 及微粒態硝酸鹽為主，顯示 O_3 和 OH· 直接氧化反應是 NO_x 的主要轉化機制。
5. 氣膠中的銨離子與其他陰離子之電荷平衡是影響 HNO_3 進一步轉化為微粒硝酸鹽的關鍵參數。
6. 甲苯(Toluene)和二甲苯(Xylene)是台中地區最主要的臭氧有機前驅物，其次為乙烯(Ethene)和異戊二烯(Isoprene)，除了異戊二烯之外，其他三種前驅物均和汽、機車排氣具密切關連。

基於以上研究結果，本計畫建議：

1. 台中地區之空氣污染確實為大氣光化學反應的結果，建議主管機關研擬 $PM_{2.5}$ 與 O_3 之綜合防制策略，強化光化學前驅污染物的管制和減量。
2. 銨離子對 $PM_{2.5}$ 污染過程具有顯著之影響，但是相關資料十分匱乏。

建議主管機關進行 NH_3 大氣濃度與污染來源調查，協助釐清 NH_3 對 $PM_{2.5}$ 污染的影響。

3. 揮發性有機物(VOCs)中是影響大氣光化學的重要前驅物。建議主管機關對高 O_3 生成潛勢污染物(甲苯、二甲苯、乙烯)進行來源調查，進而研擬有效的減量對策。

本計畫將透過公開調查資料，邀請相關領域之學者專家進行合作研究，後續的研究重點將包括以下方向：

1. 釐清 O_3 產生機制與可控制因子

   主要的重點將包括：

   - 交通污染源排放 VOCs 及 NO_x 之特性調查
   - 亞硝酸氣(HONO)的來源與影響
   - 揮發性有機物(VOCs) 及氮氧化物(NO_x) 污染綜合減量策略模擬

2. 釐清 $PM_{2.5}$ 產生機制與可控制因子

   主要的重點將包括：

   - 氨氣(NH_3)參與硝酸鹽微粒生成的物理化學機制及影響程度
   - 衍生型有機氣膠的主要前驅污染物及可能來源推估

3. 釐清邊界層動力機制和局地環流對污染物傳輸的影響

   氣象條件是影響空氣品質短期變化的關鍵因素，本計畫已開始對台中地區之邊界層結構進行調查研究，後續將進一步釐清熱島效應、海陸風、山谷風等複雜環流對台中地區之空氣品質的影響，提供研擬中長期區域空氣品質改善策略之參考。

目　錄

摘要 i

目錄 iii

圖目錄 iv

表目錄 v

第一章　計畫背景 1

1.1　台中市空氣品質變化趨勢與挑戰 1

1.2　本報告之目的、範疇、與限制 3

第二章　空氣污染物監測與調查 8

2.1　都市空氣污染研究站 8

2.2　細懸浮微粒($PM_{2.5}$)化學組成調查 16

2.3　揮發性有機物(VOCs)組成調查 29

第三章　空氣污染事件特徵分析 39

3.1　細懸浮微粒和臭氧的關聯性 39

3.2　光化學污染案例分析 41

第四章　監測結果與建議 48

4.1　主要發現與推論 48

4.2　建議事項 48

4.3　後續研究重點方向 48

參考文獻 50

圖　目　錄

圖 1.1. 台中市 2003–2022 間空氣污染物月平均濃度的變化趨勢 4
圖 1.2. 台中市 2003-2022 間空氣污染物的季節變化 6
圖 1.3. 台中市 2003-2022 間空氣污染物濃度減量比例之季節變化 7
圖 2.1. “都市空氣污染研究站”外觀 8
圖 2.2. “都市空氣污染研究站”2021 年 11 月至 2023 年 5 月間粒狀空氣污染物濃度 1 小時平均值之時間序列 12
圖 2.3. “都市空氣污染研究站”2021 年 11 月至 2023 年 5 月間空品標準規範之氣態空氣污染物濃度 1 小時平均值之時間序列 13
圖 2.4. “都市空氣污染研究站”2021 年 11 月至 2023 年 5 月間非空品標準規範之氣態空氣污染物濃度 1 小時平均值之時間序列 14
圖 2.5. 台中地區細懸浮微粒($PM_{2.5}$)化學組成調查採樣站之空間分佈 17
圖 2.6. 台中地區細懸浮微粒($PM_{2.5}$)化學組成 21
圖 2.7. 台中地區細懸浮微粒($PM_{2.5}$)中銨離子、硝酸離子和硫酸離子之平衡關係 23
圖 2.8. 台中地區細懸浮微粒(PM2.5)中有機碳(OC)和元素碳(EC)之相關性 25
圖 2.9. 台中地區細懸浮微粒(PM2.5)化學組成之時間序列 27
圖 2.10. 台中地區細懸浮微粒(PM2.5)主要成分隨 PM2.5 總質量濃度之變化趨勢 28
圖 2.11. “都市空氣污染研究站”之大氣 VOCs 組成 31
圖 2.12. 台中市區與郊區三地 VOCs 組成差異比較 32
圖 2.13. 主要臭氧前驅物最大增量反應性尺標 33
圖 2.14. 台中市區(都市空氣污染研究站)大氣中之 66 種主要臭氧前驅物以 MIR 方法估算所得貢獻於臭氧生成潛勢(OFP) 34
圖 2.15. 台中市區大氣中主要揮發性有機物(VOC)與甲基第三丁基醚(MTBE)之關聯性 37
圖 3.1. 台中市區 PM2.5 與 O3 濃度之相關性 39
圖 3.2. $PM_{2.5}$ 污染事件期間次微米微粒(PM_1)主要成分化學組成的 1 小時解析度時間序列 42
圖 3.3. $PM_{2.5}$ 污染事件期間微粒主要化學成分隨 PM2.5 總濃度的變化趨勢 44
圖 3.4. $PM_{2.5}$ 污染事件期間 $PM_{2.5}$ 總濃度與 NO_z 的相關性 46
圖 3.5. $PM_{2.5}$ 污染事件期間 NO_z 的主要成分比例 46
圖 3.6. $PM_{2.5}$ 污染事件期間硝酸離子濃度隨銨離子(NH_4^+)對陰離子(NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-)當量比例變化之趨勢 47

表　目　錄

表 2.1. “都市空氣污染研究站”量測之參數項目與採用之儀器或方法 9
表 2.2. “都市空氣污染研究站” 2022 年量測結果與國家空氣品質標準比較 11
表 2.3. 台中地區 2021 年秋季 $PM_{2.5}$ 化學組成特徵調查結果 18
表 2.4. 台中地區 2022 年春季 $PM_{2.5}$ 化學組成特徵調查結果 19
表 2.5. 台中地區 2022 年秋季 $PM_{2.5}$ 化學組成特徵調查結果 20
表 2.6. 使用 EC-Tracer 方法計算各測站的 SOC 占 OC 比例 25
表 2.7. 揮發性有機化合物量測地點、時期及採樣規劃 29
表 3.1. 2021 年 11 月 1 日至 2023 年 5 月 31 日期間台中市區 $PM_{2.5}$ 污染事件日空氣污染物監測摘要 40

第一章　計畫背景

無論是在國際或是國內社會中，空氣污染均是受到民眾關切的重要議題，空氣污染物對於人體健康的影響已經在許多的科學研究中獲得證實，因此，改善空氣品質進而保障民眾的健康是社會各界普遍性的共識，政府也始終將之列為重點施政項目之一。

針對空氣污染的來源加以整治是改善空氣品質的基本策略。如此顯而易見的原則在執行上卻極為困難，由於空氣污染物的排放和民生活動與經濟發展間具有緊密的關聯度，空氣污染管制策略的擬訂與國家的產業、能源、交通、乃至於國土規劃都息息相關，因此，我們需要充分的科學知識與資料，方得以制定“精準”的管制策略，提升污染防制措施的效率與效益，最終將維護空氣品質的目標融入整體的國家建設方案中，然而，我們當前相關的科學知識並不足以支持“精準”的管制策略。

台灣西部是主要都市和工業發展的地區，多數人口也居住在西部地區，我國長期的觀測資料顯示，台灣西部的空氣污染物濃度存在非常強的南北梯度(Chou et al., 2010; 2022)，台中以南的空氣品質和北部地區有顯著的差異，其中除了氣象因素之外，各地污染源的性質和污染物的排放量也各有不同，加上空氣污染物具有隨大氣流動快速傳輸和複雜的物理化學交互作用，各地空氣品質惡化的因果關係難以釐清。因此，深入瞭解台中以南的空氣污染成因不僅是極具挑戰性的科學問題，也是社會大眾所關心的關鍵議題。

本研究計畫在中研院“關鍵突破研究計畫”的支持下，自 2021 年開始進行台灣地區空氣污染相關的調查研究。台中市位居台灣西部的中心區域，也是中南部地區人口最密集的城市，在台灣西部空氣污染物濃度的空間分布上，也大致是以台中市為高污染區的北端，因此，本計畫以台中市為起始點，漸次深入解析造成台灣西部空氣品質不佳的因素，提供主管機關研擬防制策略所需的科學基礎。

1.1　台中市空氣品質變化趨勢與挑戰

行政院環境部於台中市(包含前台中縣)境內設置有 5 座空氣品質監測站(沙鹿、西屯、大里、忠明、豐原)，本節將以空品站的監測資料為基礎，分析過去二十年(2003 – 2022)間台中市空氣品質的變化趨勢。

圖 1.1 (a)–(f) 分別呈現過去 20 年(2003 – 2022)間 PM_{10}、$PM_{2.5}$、CO、SO_2、NO_x、及 O_{3_8max} (每日最大 8 小時平均值)等污染物月平均濃度的變化，整體而言，各項污染物濃度均呈現顯著的降低趨勢。粒狀污染物 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 的年平均濃度分別由 59.1 μg/m^3 和 43.0 μg/m^3 降低至 25.9 μg/m^3 和 12.9 μg/m^3，累積降幅分別達到 56%和 70%。原生性氣態污染物中，CO 的濃度由 0.75 ppm 降低至 0.28 ppm，累積降幅為 62%；SO_2 的濃度由 3.3ppb 降低至 1.3 ppb，累積降幅為 60%；NO_x 的濃度由 31.1ppb 降低至 12.7 ppb，累積降幅為 59%。衍生性氣態污染物 O_3 濃度的每日最大 8 小時平均值則由 2003 年的 48.6 ppb 降低至 2022 年的 41.7 ppb，減少了 14%。

雖然以上的統計資料顯示出台中市空氣品質在過去 20 年間已經顯著改善，但是社會大眾對空氣污染的直覺感受仍然相當強烈，導致這項認知差距的原因之一為空氣污染的季節性。圖 1.2 (a)–(f)分析了 2003 – 2022 年各項污染指標濃度的季節變化，除了臭氧(O_3)之外，各污染物均呈現一致的變化趨勢，夏天因為相對乾淨的背景大氣來源及旺盛的大氣擴散效應，是一年中濃度最低的季節，其餘季節則兼受境外污染和本地污染擴散程度降低的影響，污染物濃度逐漸升高，冬天至隔年春天的空氣品質最差，換言之，民眾有約半年的時間生活在空氣品質不佳的環境中；圖 1.2 (f)顯示臭氧(O_3)的環境濃度存在春、秋兩個高污染季節，其中又以秋天的濃度略高於春天。以上空氣品質的季節特徵與台灣地區的整體特徵相同(Chou et al., 2022)，顯示空氣品質的季節性變化是由大區域的氣象因子控制。

除了污染物濃度的變化，空氣污染的改善程度也存在季節差異，圖 1.3 呈現各主要空氣污染指標在過去 20 年的減量成效，為降低單年度氣象因子的影響，此項分析以連續 3 年的平均值為基礎，亦即以各污染物 2020－2022 年的平均值和 2003 – 2005 年的平均值進行比較。圖 1.3 (a) – (c)顯示 PM_{10}、$PM_{2.5}$ 和 CO 減量的季節性相似，春季減量比例略低於全年平均，夏季的減量率則顯著高於全年平均；SO_2、NO_x、和 O_3 的減量率季節變化與前述三個污染物明顯不同，SO_2 減量比例以夏季最低，東北季風較強的季節減量比例較高；NO_x 的減量比例也是以夏季最低而秋冬較高，但是春季的減量比例與夏季相當；O_3 的減量比例以夏季最顯著，2020－2022 年冬季的 O_3 濃度甚至比 2003－2005 年的平均值高 3%；上述的比較已經排除了季節性的氣象因素，因此與當季期間的空氣污染物排放量有較高的關聯，不同污染物的表現也提供了深入探討空氣污染防制成效的線索。

以上的資料分析顯示臺中市空氣品質在過去 20 年間確實已有顯著改善，當前面對的主要挑戰為季節性的空氣污染現象，其中的關鍵議題包括：

1.) 每年秋季至隔年春季仍頻繁發生高 $PM_{2.5}$ 的污染事件。但每次污染事件發生的原因仍缺乏充分的科學解釋，關鍵的污染來源及傳輸或累積機制仍有待釐清
2.) 每年春季及秋季的平均 O_3 濃度偏高，並且通常伴隨高 $PM_{2.5}$，形成光化學煙霧。光化學煙霧的生成機制十分複雜，台中市的大氣環境中，O_3 生成的限制性前驅物為何? 哪些污染物具有關鍵性? 煙霧微粒的主要成分為何? 是由哪些前驅物反應生成?
3.) 氣象因素在空氣品質惡化的過程中影響如何?
4.) 移動性(車輛)污染和固定(工業)污染源在空氣品質惡化的過程中影響如何?
5.) 境內的上風地區及境外長程傳輸對台中市空氣品質的影響程度如何?

1.2 本報告之目的、範疇、與限制

本計畫 2021 年啟動後即開始分析相關資料並進行研究設施的佈設，2021 年 10 月於台中市完成“都市空氣污染研究站”之設置後，相關儀器陸續進駐，得以針對台中市區的空氣進行高精度的物理化學分析；此外，為深入瞭解空污季節台中盆地與周邊地區 $PM_{2.5}$ 的組成特徵，本計畫分別於 2021 年 11 月、2022 年 3 月、2022 年 11 月進行三次密集調查實驗，相關的調查資料均已完成初步的品質檢核與分析。

本報告的目的為彙整並公開本計畫執行迄今的調查資料，並對相關資料進行初步的研析。相關資料可提供主管機關及學者專家進行參考或進一步的研析，亦可增進社會大眾瞭解台中空氣污染所需的環境資訊。

本報告的內容限於本研究計畫獨立進行的觀測資料，受限於調查實驗之時空條件及資料的有限性，報告內容無法涵蓋台中市所有的污染情境。此外，本研究計畫尚在執行過程中，本次公開之數據資料及相關分析均為階段性的成果，其中仍存在許多尚未能充分解析的問題，有待進一步的研究。

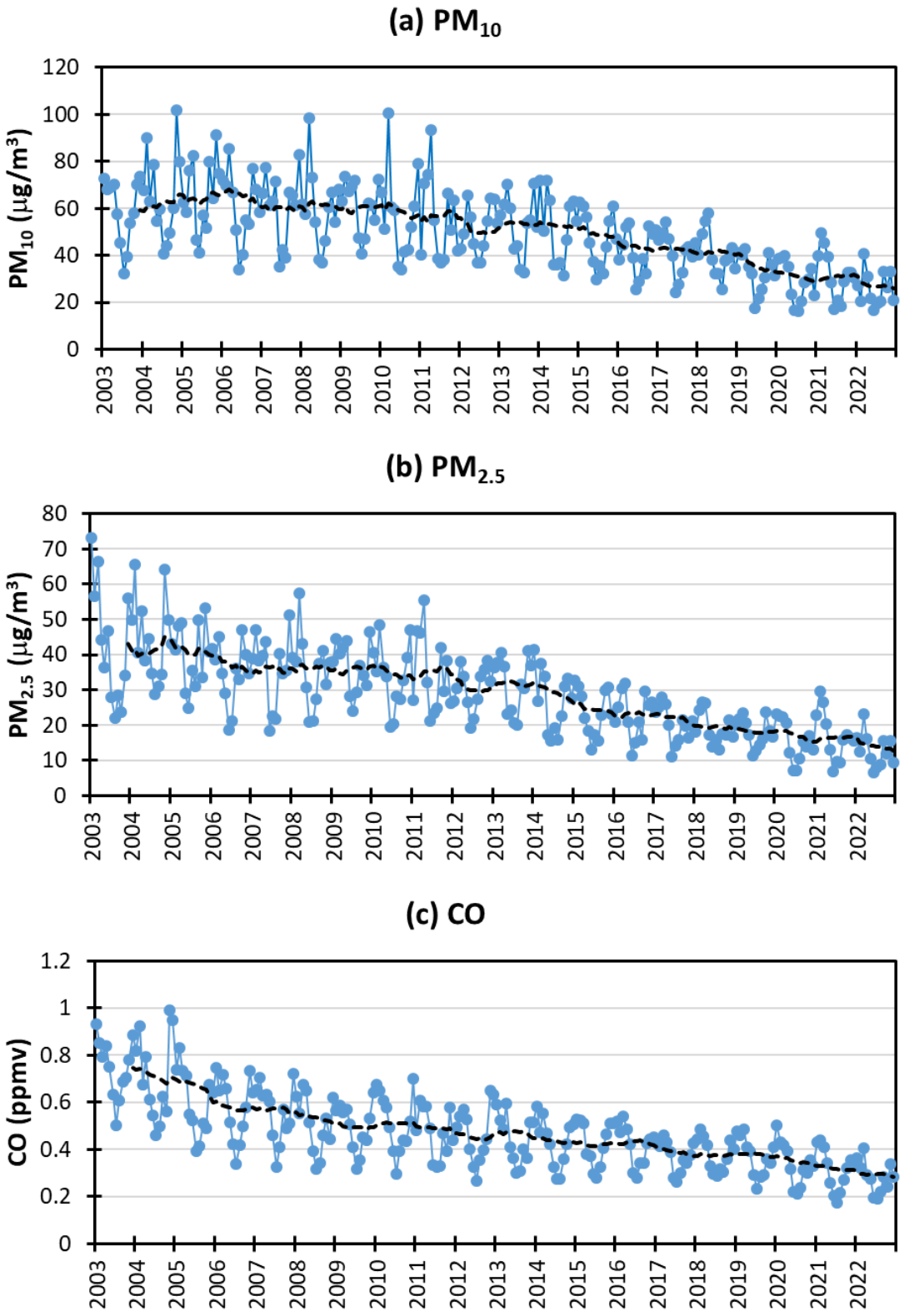

圖 1.1. 台中市 2003－2022 間空氣污染物月平均濃度的變化趨勢。(a)PM_{10}、(b)$PM_{2.5}$、(c)CO、(d)SO_2、(e)NO_x、(f)O_{3_8max} (每日最大 8 小時平均值)。圖示資料為台中市 5 座環境部測站監測數據的平均值，黑色虛線為 12 個月的移動平均值，代表濾除季節性變動之後的變化趨勢。

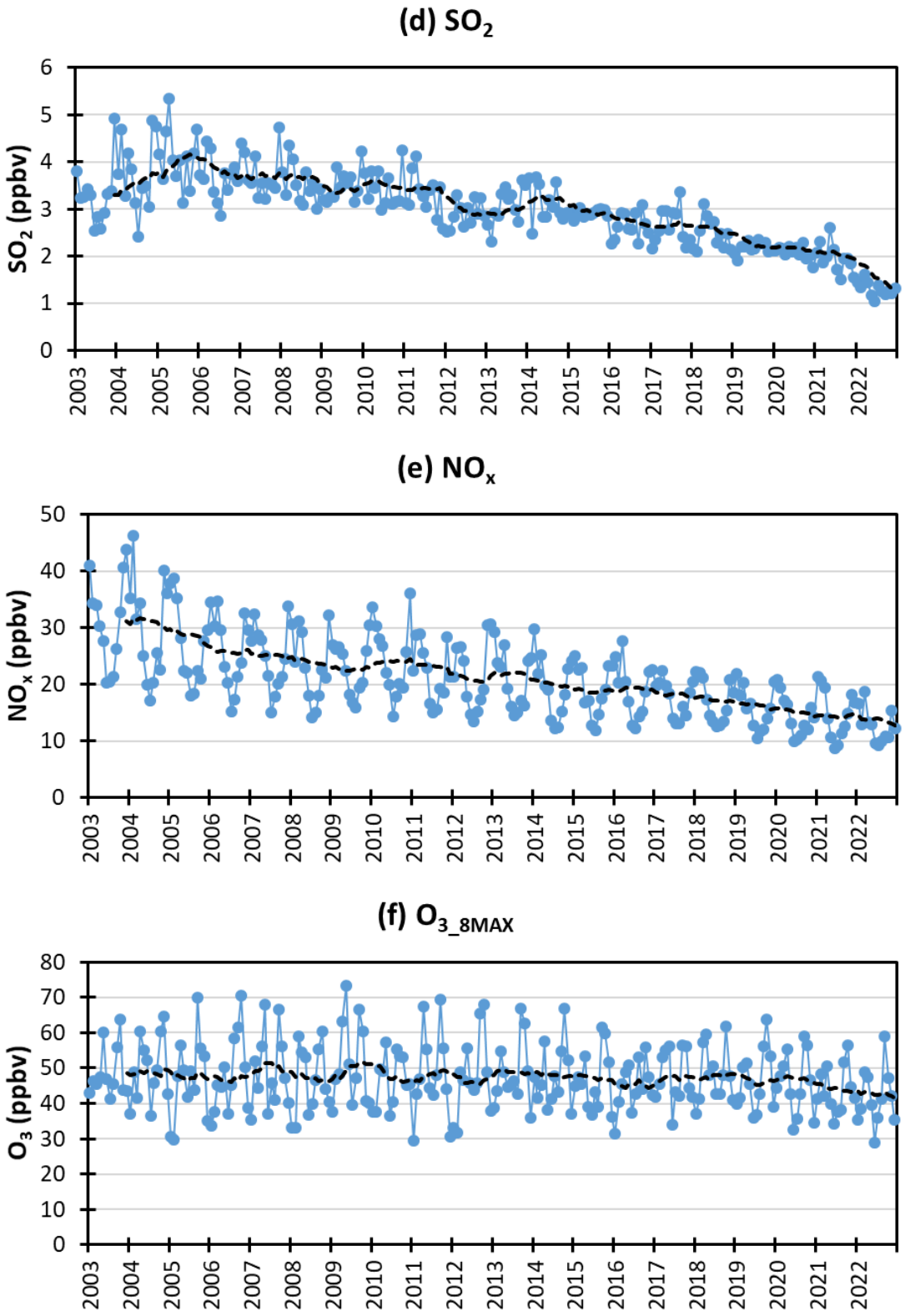

圖 1.1[續]. 台中市 2003－2022 間空氣污染物月平均濃度的變化趨勢。(a)PM_{10}、(b)$PM_{2.5}$、(c)CO、(d)SO_2、(e)NO_x、(f)O_{3_8max} (每日最大 8 小時平均值)。圖示資料為台中市 5 座環境部測站監測數據的平均值，黑色虛線為 12 個月的移動平均值，代表濾除季節性變動之後的變化趨勢。

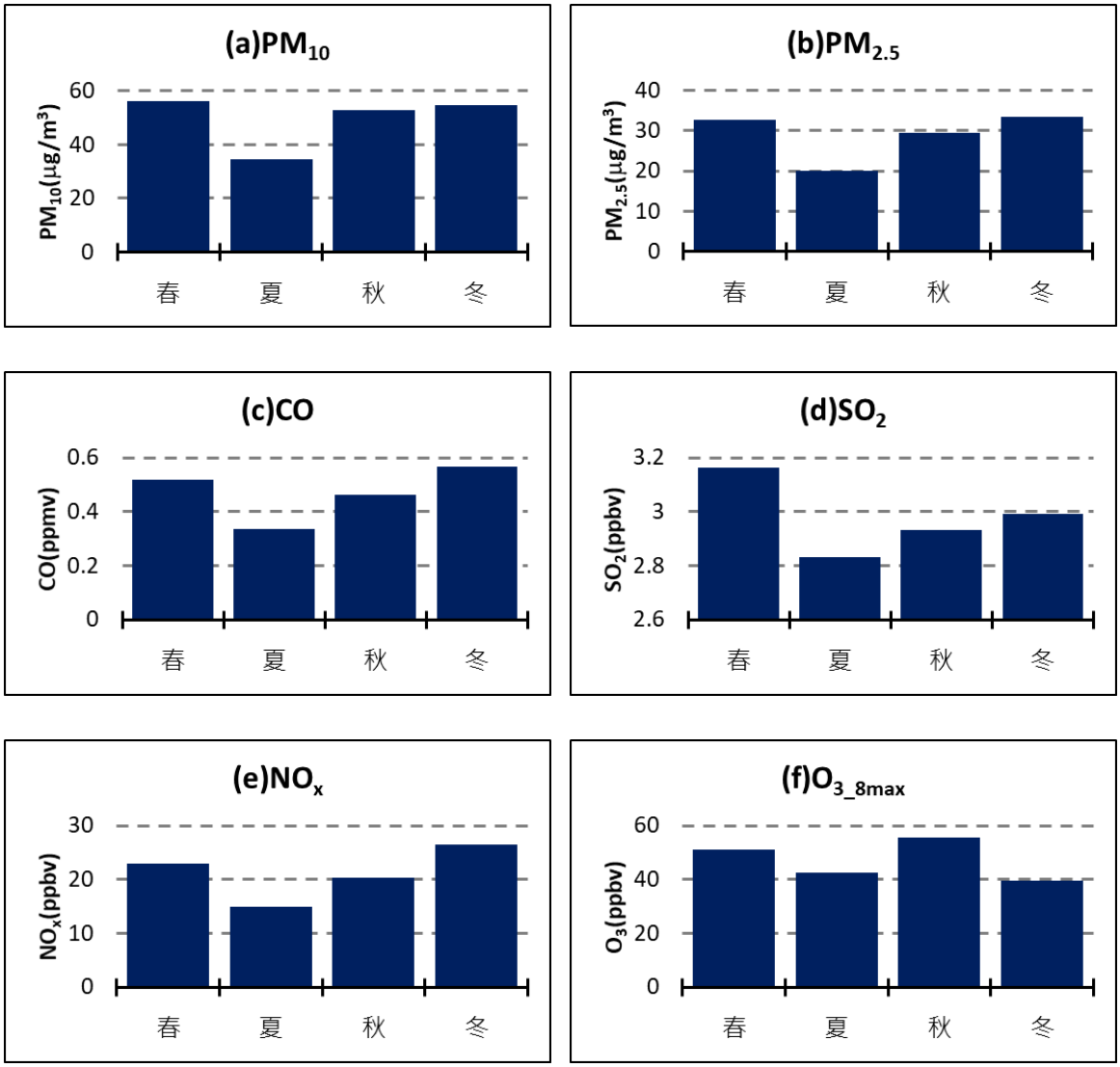

圖 1.2. 台中市 2003－2022 間空氣污染物的季節變化。(a)PM_{10}、(b)$PM_{2.5}$、(c)CO、(d)SO_2、(e)NO_x、(f)O_{3_8max} (每日最大 8 小時平均值)。圖示資料為台中市 5 座環境部測站監測數據的平均值。各季節包含之月份分別為春季：3-5 月、夏季：6-8 月、秋季：9-11 月、冬季：1-2 月及 12 月。

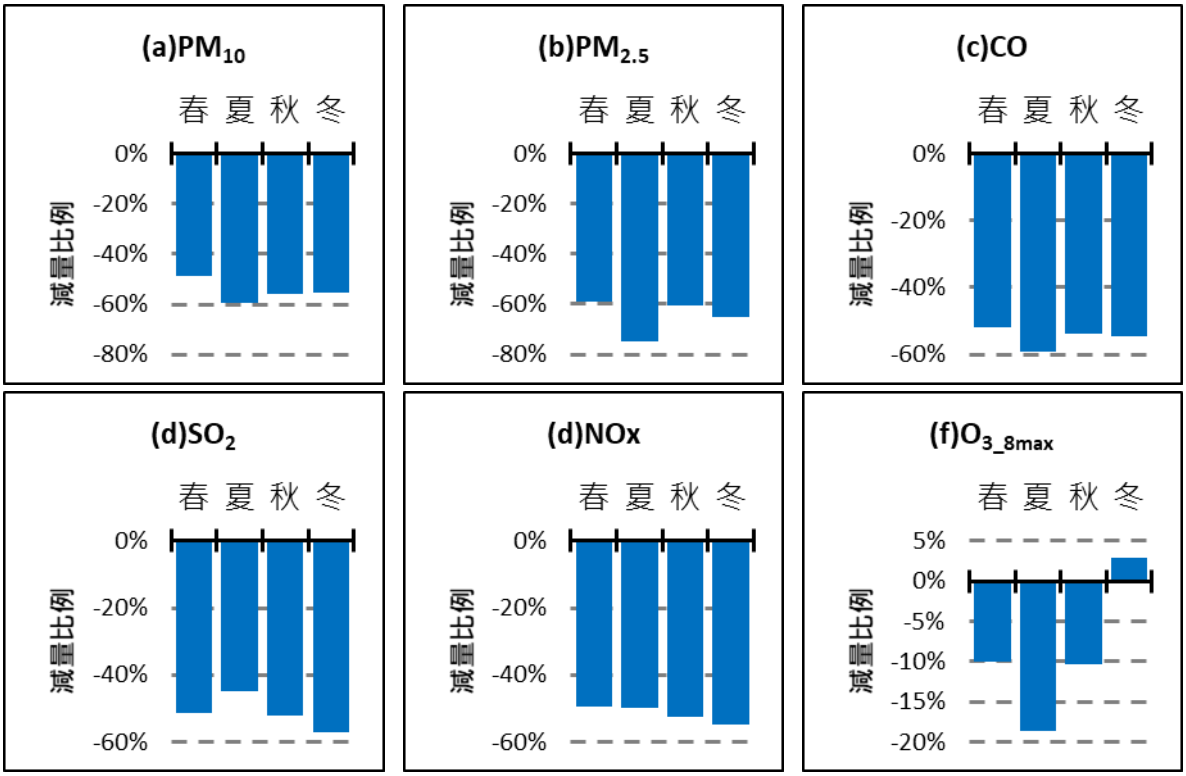

圖 1.3. 台中市 2003－2022 間空氣污染物濃度減量比例之季節變化。減量比例之計算為各污染物 2020－2022 年的平均值相較於 2003－2005 年平均值的差異。(a)PM_{10}、(b)$PM_{2.5}$、(c)CO、(d)SO_2、(e)NO_x、(f)O_{3_8max} (每日最大 8 小時平均值)。圖示資料為台中市 5 座環境部測站監測數據的平均值。各季節包含之月份分別為春季：3-5 月、夏季：6-8 月、秋季：9-11 月、冬季：1-2 月及 12 月。

第二章　空氣污染物監測與調查

本計畫為深入瞭解台中市空氣污染的特徵，過去 2 年間除了在台中市區建立一座“都市空氣污染研究站”，對關鍵性的大氣物理化學參數進行長期的連續監測，並分別在 2021 年 11 月、2022 年 3 月、2022 年 11 月進行三次 $PM_{2.5}$ 化學組成調查實驗。本報告中所使用的資料均是上述監測站或調查實驗所獲得。相關的資料內容及採用的調查方法分述如下。

2.1 都市空氣污染研究站

都市空氣污染物的產生及傳輸是十分複雜的過程，台中市空氣品質不良的事件日多半發生於風速偏弱的時候，因此，瞭解台中市當地空氣污染物物理化學性質的變化，是解析污染成因的關鍵步驟，環境部和環保局雖在當地設有多處空氣品質監測站，但皆只能提供有限的法規污染物濃度，缺乏可供物理化學機制研究的參數資料，我們因而在計畫啟動後立即展開研究站的設計和建置，並在台中市環保局的協助之下，於 2021 年 10 月在市環保局的樓頂完成一座“都市空氣污染研究站”的建造和儀器裝設(圖 2.1)，自 2021 年 11 月開始進行長期的在地調查研究。

圖 2.1. “都市空氣污染研究站”外觀

“都市空氣污染研究站”除了進行常規空氣污染物的量測之外，也特別針對都市空氣污染的物理化學參數，架設了特殊的觀測儀器，表 2.1 擇要列出研究站中進行量測的參數項目及採用的儀器，所有儀器均由本計畫團隊成員進行嚴謹的校正和維護，以確保資料的可靠性。

表 2.1. “都市空氣污染研究站”量測之參數項目與採用之儀器或方法

量測參數	設備名稱(英文)	簡介
懸浮微粒質量濃度(PM_{10}、$PM_{2.5}$、PM_1)	FIDAS(Fine dust measurement device)	應用微粒的光散射特性即時監測空氣中 PM_{10}、$PM_{2.5}$、PM_1 等不同粒徑之懸浮微粒質量濃度
懸浮微粒主要化學成份(NH_4^+、NO_3^-、SO_4^{2-}、Cl^- OM)	AMS(Aerosol Mass Spectrometer)	採用飛行時間質譜儀即時監測空氣中次微米懸浮微粒(PM_1)的主要化學成份
黑碳(BC)	Black Carbon monitor	即時監測空氣中懸浮微粒的黑碳濃度
VOCs	PTRMS(Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometer)	採用質子轉移式質譜儀即時監測空氣中揮發性有機氣體的化學成份
NO、NO_y	Trace Level Chemiluminescence NO-NO_y Analyzer	採用 Mo 轉化器搭配化學螢光分析儀即時監測空氣中一氧化氮(NO)和總氮氧化物(NO_y)的濃度
NO_2	CAPS Trace-level NO_2 Analyzer	採用 Cavity Attenuated Phase Shift 技術直接監測空氣中二氧化氮(NO_2)濃度
SO_2	Enhanced Trace Level SO_2 Analyzer	採用紫外螢光分析儀即時監測空氣中二氧化硫(SO_2)的濃度
CO	Enhanced Trace Level CO Analyzer	採用紅外光譜儀搭配 GFC 技術即時監測空氣中一氧化碳(CO)濃度
O_3	Ozone Analyzer	採用紫外光吸收計即時監測空氣中臭氧(O_3)的濃度
HNO_3、HONO	TILDAS Dual Laser Trace Gas Analyzer	採用雙通道紅外光譜儀同步監測空氣中硝酸(HNO_3)和亞硝酸(HNO_2)氣體的濃度
$J(NO_2)$、$J(^{1D}O)$、J(HONO)	Photolysis Rate Monitor	採用高解析太陽光譜儀即時監測因陽光產生之 O_3, NO_2, HONO 等分子之光解速率
氣膠垂直剖面	LIDAR(Light detection and ranging)	採用氣膠光達即時監測垂直向氣膠濃度之高度分佈，監測結果可應用於計算大氣邊界層厚度

“都市空氣污染研究站”自 2021 年 11 月啟動迄今已連續操作超過 18 個月，累積了豐富的資料，圖 2.2－2.5 分別呈現 2021 年 11 月至 2023 年 5 月為止，主要觀測項目 1 小時平均值的變化。整體而言，空氣污染物的濃度呈現顯著且一致的季節性變化。圖 2.2(b)-(c)顯示 $PM_{2.5}$ 以及 PM_1 的濃度在時序進入秋季後即開始呈現劇烈的變動，此項變動主要是受到天氣型態的影響。圖 2.3(a)-(c)中原生性氣態污染物 SO_2、CO、NO_2 的季節變動較小，但是一日間的變化卻十分顯著，反之，圖 2.3(d)中衍生性污染物 O_3 呈現出以春、秋兩季濃度較高的季節特徵。有關特定污染物濃度變化的分析將在後續章節討論。圖 2.3(c)中 NO_2 的量測值在 2022 年 6 月至 12 月間呈現缺值，是由於測站儀器故障所致。圖 2.4 顯示國家空氣品質標準未規範之其他氣態污染物濃度，圖 2.4(a)-(c)分別為 NO、NO_x (=NO+NO_2，部分時段因 NO_2 儀器故障而呈現缺值)、NO_y (total oxides of nitrogen)的監測結果，其中 NO_y 代表了空氣中所有氮氧化物的總量，因此可反映氮氧化物的總排放量，圖 2.4(c)顯示出氮氧化物污染量與 $PM_{2.5}$ 有相似的季節性，同樣是在入秋開始增加濃度，由於氮氧化物的反應性較強，在空氣中可存在的時間相對較短，通常是本地污染的代表，因此，NO_y 的季節性反映了入秋之後大氣擴散條件開始變差使得污染物易於累積的現象。圖 2.4(d)-(e)分別為硝酸(HNO_3)及亞硝酸(HNO_2)氣體的濃度，這兩項污染物均為氮氧化物(NO 和 NO_2)在空氣中氧化而產生，由於具有非常高的化學活性，不僅可參與化學反應而衍生硝酸鹽微粒，酸性氣體對人體呼吸道也有刺激性，是需要特別關注的污染物質。圖 2.4(f)呈現了氨氣(NH_3)的監測結果，空氣中 NH_3 的來源十分廣泛，並未被列為周界空氣品質標準的監測項目，但是 NH_3 是一般大氣環境中最主要的鹼性氣體，並且有很高的溶解性，極易和酸性氣體在潮濕的空氣中反應成硫酸銨或是硝酸銨等鹽類微粒，因此也是衍生性 $PM_{2.5}$ 的主要前驅物之一。

表 2.2 摘要列出本研究站 2022 年全年的量測結果，並與國家空氣品質標準進行比較。依照表列數據，2022 年本研究站所測得之 $PM_{2.5}$ 日平均值和年平均值分別為 35.0 μg/m^3 和 13.5 μg/m^3，日平均值與國家空氣品質標準相當，年平均值則已符合國家標準；O_3 濃度每日最大 1 小時平均值(87ppbv) 符合國家空氣品質標準，但是每日最大 8 小時平均值達到 65ppbv，仍略高於國家空氣品質標準的限值。但是國家空品標準中 $PM_{2.5}$ 濃度需要連續 3 年的平均值進行判定，因此單一年的資料尚有不足，並且本研究站位在都市中心區，空氣污染源較密集，因此不宜將單一測站的數據解讀為台中市的整體空氣品質。

表 2.2. “都市空氣污染研究站” 2022 年量測結果與國家空氣品質標準比較

污染物項目	國空氣品質標準		2022 年量測值	單位
PM_{10}	日平均值(1)	100	46.2	μg/m^3
	年平均值(2)	50	20.6	
$PM_{2.5}$	日平均值(1)	35	35.0	
	年平均值(2)	15	13.5	
PM_1	日平均值(1)	--*	31.5	
	年平均值(2)	--*	10.8	
SO_2	小時平均值(3)	0.075	0.0051	ppmv
	年平均值(2)	0.020	0.0004	
NO_2	小時平均值(3)	0.1	--#	
	年平均值(2)	0.03	--#	
CO	小時平均值(3)	35	1.51	
	八小時平均值(4)	9	1.10	
O_3	小時平均值(3)	0.12	0.087	
	八小時平均值(5)	0.06	0.065	
NO	年平均值(2)	--*	0.004	ppbv
NO_x	年平均值(2)	--*	--#	
NO_y	年平均值(2)	--*	0.020	
NH_3	年平均值(2)	--*	0.011	
HNO_3	年平均值(2)	--*	--#	
HNO_2	年平均值(2)	--*	--#	

* 國家空氣品質標準無規範

\# NO_2 及 NO_x 因儀器故障缺值，HNO_2 及 HNO_3 因儀器進駐時間較晚，無法計算全年統計值。

(1) 全年日平均值取第九十八累計百分比對應值

(2) 全年日平均值之算術平均值

(3) 全年每日最大小時平均值取第九十八累計百分比對應值

(4) 全年每日最大之八小時平均值取第九十八累計百分比對應值

(5) 全年每日最大之八小時平均值取第九十三累計百分比對應值

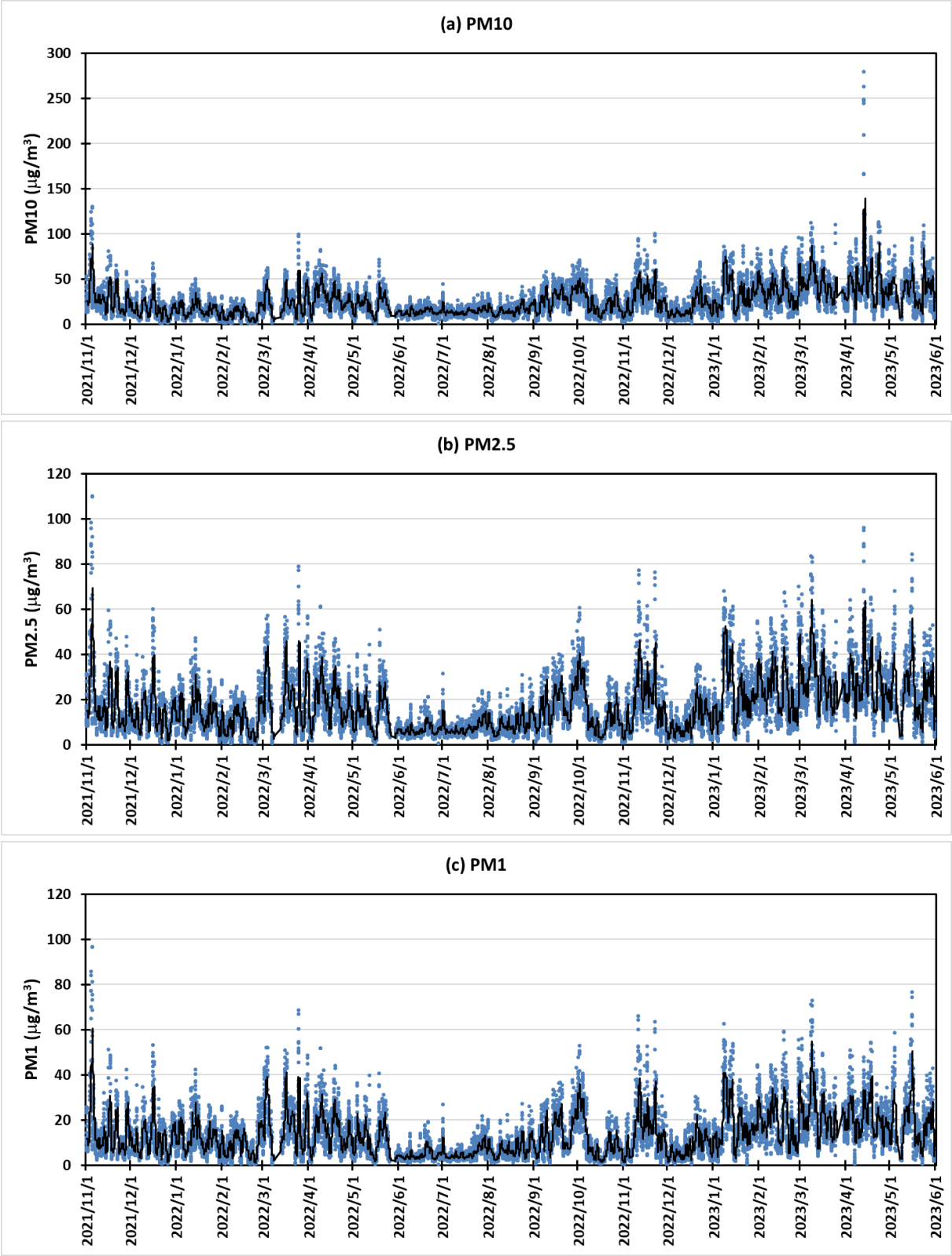

圖 2.2. 都市空氣污染研究站 2021 年 11 月至 2023 年 5 月間粒狀空氣污染物濃度 1 小時平均值之時間序列。圖中黑色線為 24 小時之移動平均值，反映日平均濃度的變動。(a)PM_{10}、(b)$PM_{2.5}$、(c) PM_1。

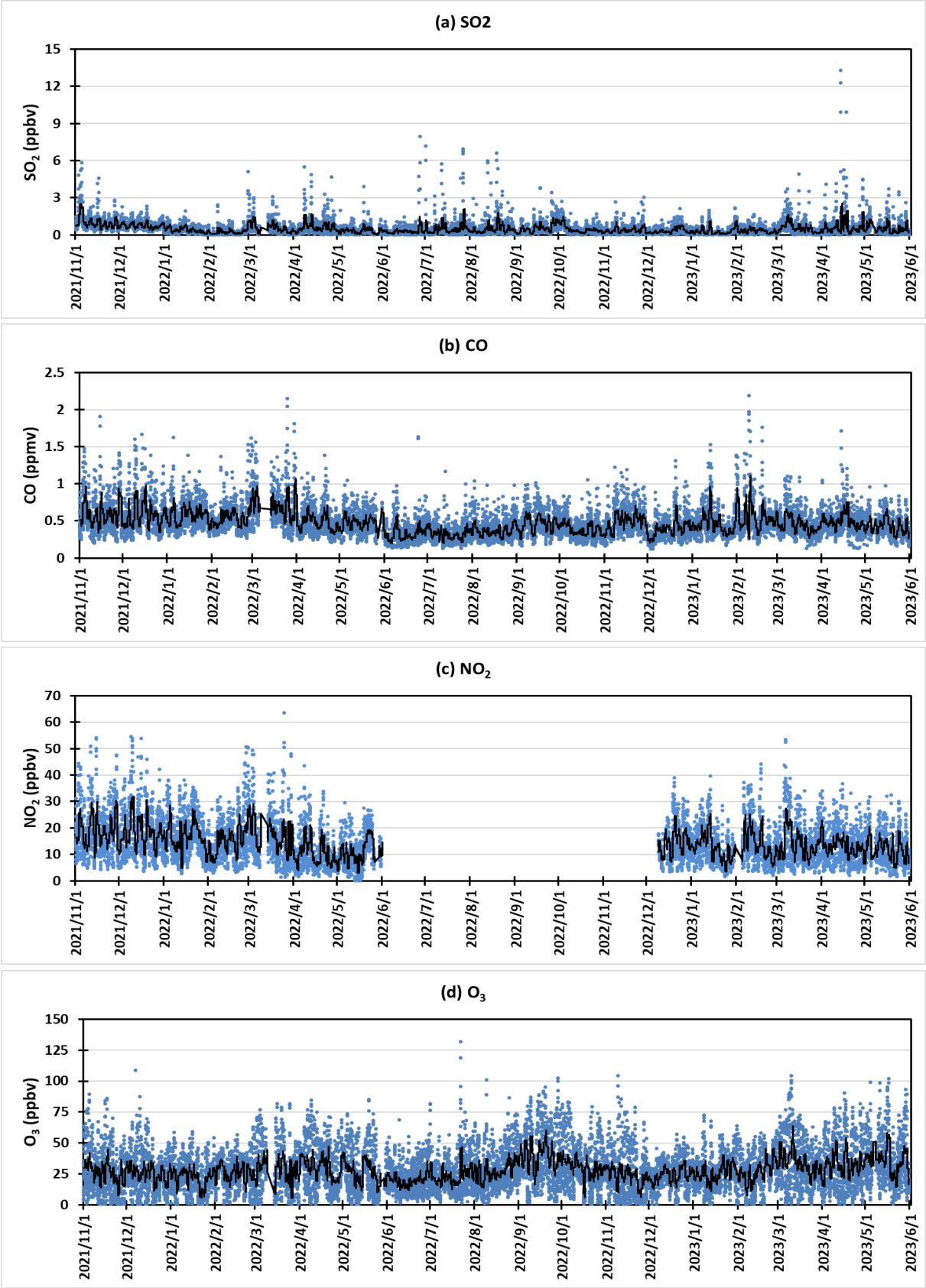

圖 2.3. 都市空氣污染研究站 2021 年 11 月至 2023 年 5 月間空品標準規範之氣態空氣污染物濃度 1 小時平均值之時間序列。圖中黑色線為 24 小時之移動平均值，反映日平均濃度的變動。(a)SO_2、(b)CO、(c) NO_2、(d) O_3。

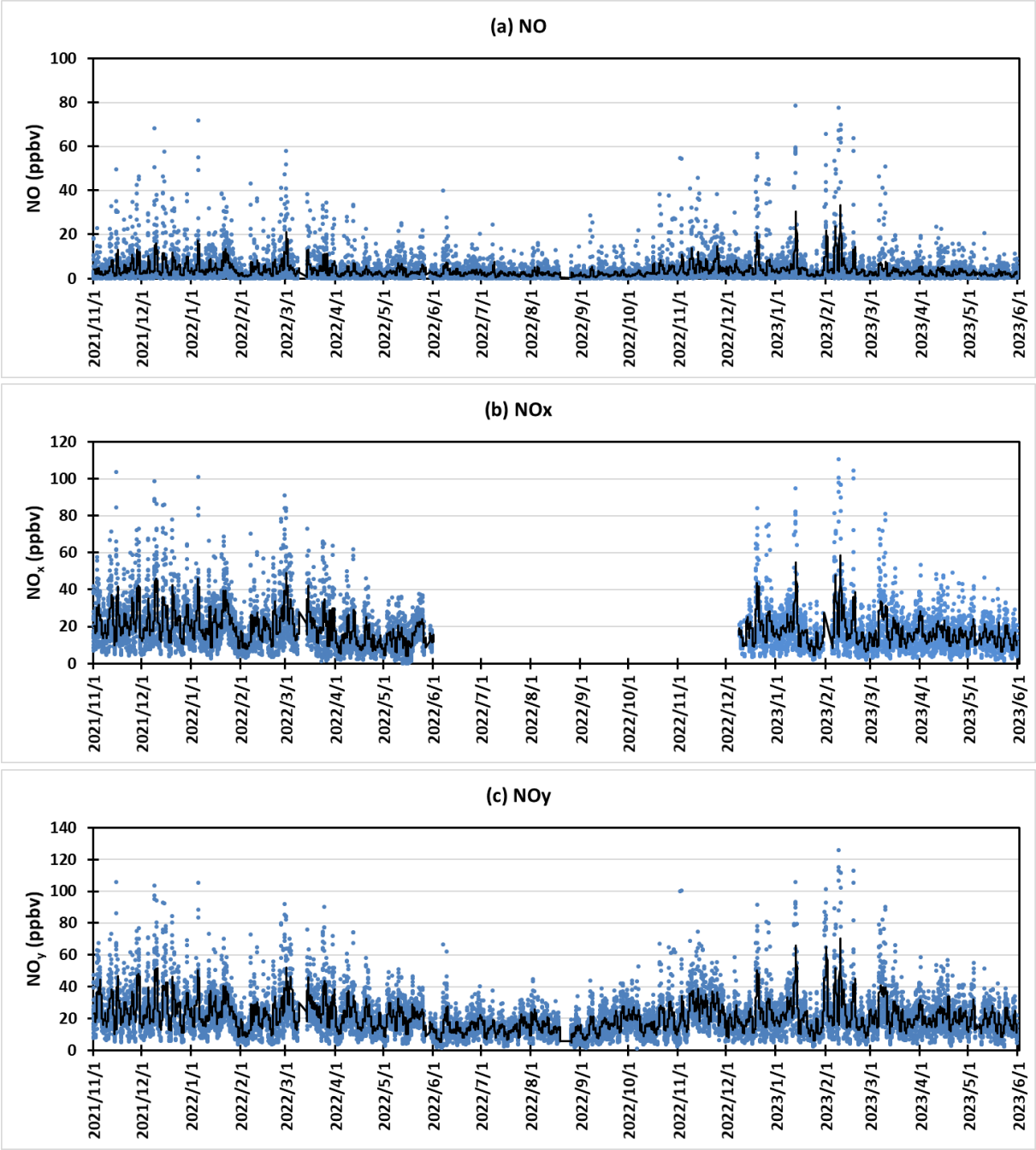

圖 2.4. 都市空氣污染研究站 2021 年 11 月至 2023 年 5 月間非空品標準規範之氣態空氣污染物濃度 1 小時平均值之時間序列，圖中黑色線為 24 小時之移動平均值，反映日平均濃度的變動。(a)NO、(b)NO_x、(c) NO_y、(d) HNO_3、(e) HNO_2、(f) NH_3。

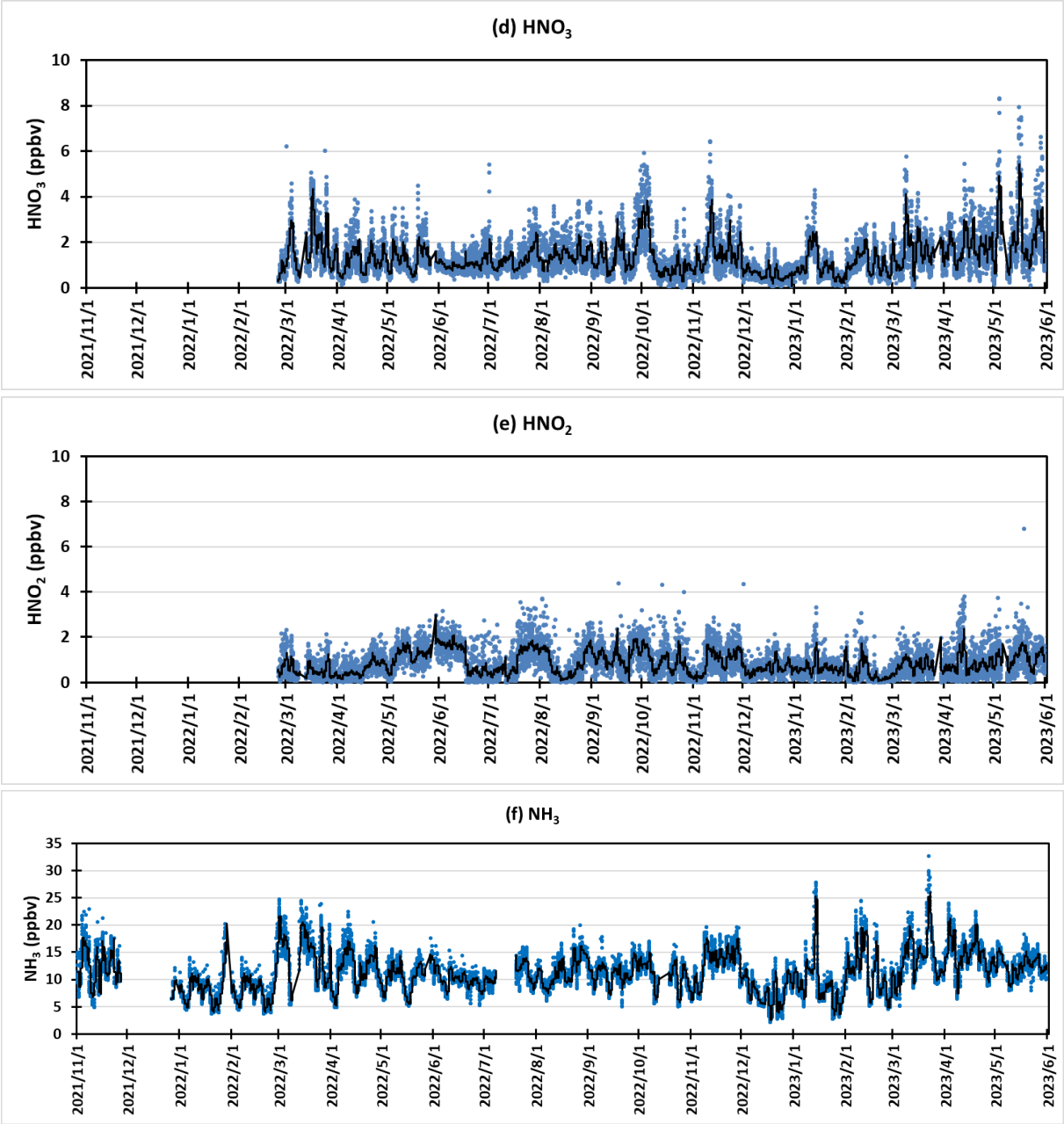

圖 2.4 [續]. 都市空氣污染研究站 2021 年 11 月至 2023 年 5 月間非空品標準規範之氣態空氣污染物濃度 1 小時平均值之時間序列，圖中黑色線為 24 小時之移動平均值，反映日平均濃度的變動。(a)NO、(b)NOx、(c) NO_y、(d) HNO_3、(e) HNO_2、(f) NH_3。

2.2 細懸浮微粒($PM_{2.5}$)化學組成調查

細懸浮微粒($PM_{2.5}$)是導致中部地區空氣品質不良的主要污染物之一，儘管環境部各監測站均設有 $PM_{2.5}$ 濃度的量測儀器，但是 $PM_{2.5}$ 實際上是非常多種粒狀空氣污染物的總合，各地因污染來源的差異，$PM_{2.5}$ 的組成也會不同；反之，藉由 $PM_{2.5}$ 化學組成的特徵，可對 $PM_{2.5}$ 的污染來源進行解析。

為瞭解台中地區 $PM_{2.5}$ 化學組成特徵的時間分布，本計畫迄今分別在 2021 年 11 月、2022 年 3 月、2022 年 11 月進行了三次 $PM_{2.5}$ 化學組成調查(第四次調查已在 2023 年 3 月進行，因相關樣本之化學分析數據尚未完備，暫不列入報告內容)，調查時間均選擇在 $PM_{2.5}$ 污染較嚴重的秋季及春季，以利於探討污染的成因；為瞭解台中地區 $PM_{2.5}$ 化學組成特徵的空間分布，本計畫經由和環境部及台中市環保局合作，同步於台中盆地內的豐原、西屯、大里三個空氣品質監測站和本計畫設於台中市環保局之研究站，以及台中盆地外圍的大甲、沙鹿、彰化三個空氣品質監測站進行 $PM_{2.5}$ 的採樣，此外，因考慮台中港區和台中電廠之地理位置，本計畫特商請環境部在調查期間將一座移動式空品站派駐於大度山上的望高寮，本計畫亦在當地進行 $PM_{2.5}$ 採樣，以瞭解大度山兩側的污染特性。上述各調查站的位置分佈如圖 2.5。上述測站配置因各次調查研究設計的考量而略作調整，2022 年春季將大甲站的儀器調派至環境部的忠明測站，以測試本計畫調查資料和環境部長期資料的差異；2022 年秋季則是將市區的大里和西屯站取消，改成在斗六及梅山進行採樣，以瞭解台中地區和雲林、嘉義地區污染特徵的差異性。

本計畫之 $PM_{2.5}$ 採樣設備和程序均為環境部公告之標準方法或是學術研究普遍採用之參考方法，為利於解析日、夜間空氣污染的差異，本計畫分別於每日 08:00－18:00 採集日間樣品，於 20:00 至隔日 06:00 採集夜間樣品，依分析目的分別使用 Teflon、Nylon、及石英濾紙進行多組樣品的同步採樣，濾紙送回實驗室進行化學分析的項目包括水溶性離子(Na^+, NH_4^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-)、有機碳(Organic Carbon, OC)、元素碳(Elemental Carbon, EC)、地殼與重金屬元素(Al, Fe, Na, Mg, K, Ca, Sr, Ba, Ti, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Sb, Pb, V, Cr, As, Se)等，詳細的採樣分析方法可參考研究團隊過往之研究報告(周崇光等，2022)，在此不再贅述。

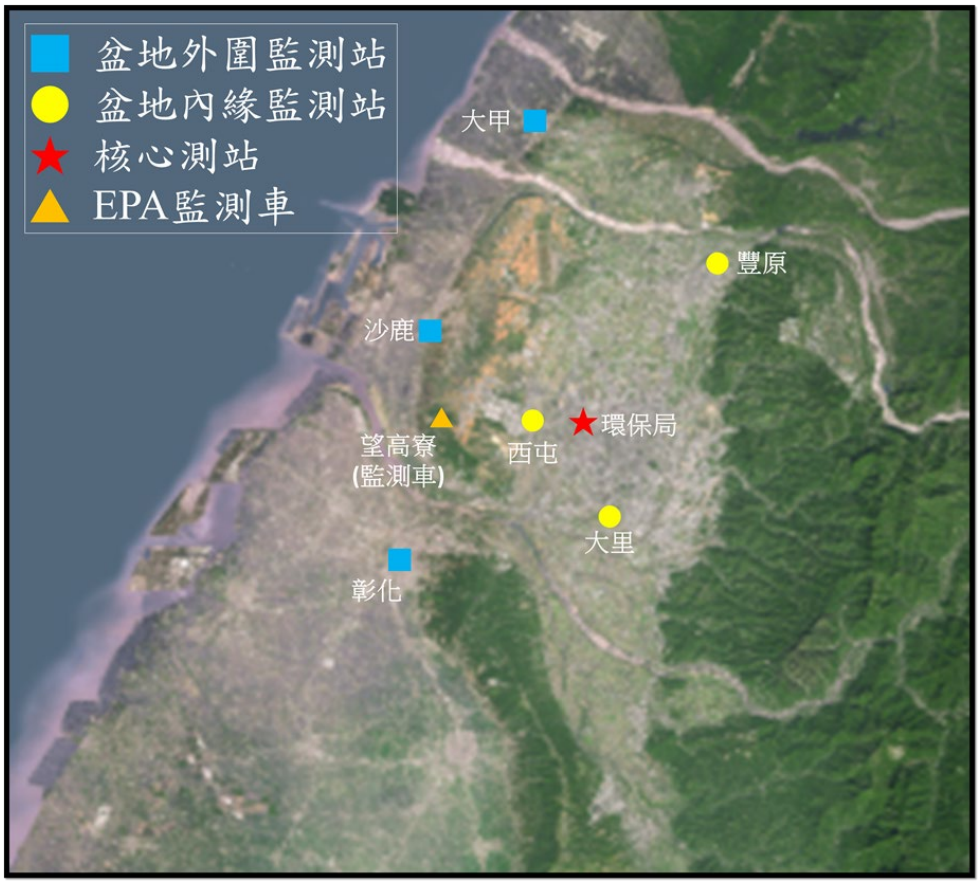

圖 2.5. 台中地區細懸浮微粒($PM_{2.5}$)化學組成調查採樣站之空間分佈。

表 2.3 – 2.5 分別為迄今三次 $PM_{2.5}$ 化學組成特徵的調查結果， 2021 及 2022 年 11 月調查期間台中地區(含彰化市)的 $PM_{2.5}$ 總質量濃度分別為 16.2 ± 2.0 μg/m^3 和 16.6 ± 1.6 μg/m^3，2022 年 3 月的平均濃度為 26.3 ± 2.7 μg/m^3，此項季節性差異與圖 1.2 呈現之台中地區空氣品質的長期季節特徵相符，因此，解析春季特殊的污染現象將是後續研究的重要工作。表 2.3 – 2.5 的資料顯示台中地區各測站 $PM_{2.5}$ 濃度的空間差異雖然不大(變異係數僅約 10%)，但是仍存在明顯的特徵：東北方的豐原站是濃度最低的位置，西北方的大甲和沙鹿濃度稍高，望高寮雖然位在郊區的大度山上方，但是 $PM_{2.5}$ 濃度高於大度山西側的沙鹿測站，盆地內(市區)的濃度明顯高於外圍，彰化市的濃度則與台中市區相當。

圖 2.6 (a) – (c)為三次調查所得到台中地區(含彰化市)$PM_{2.5}$ 的平均組成，圖示之 5 項主要成份(NO_3^-、nss-SO_4^{2-}、NH_4^+、OC、EC)總計貢獻總質量的 75% - 78 %，與台灣地區長期的調查資料相當(李崇德等，2022)。

表 2.3. 台中地區 2021 年秋季[1] $PM_{2.5}$ 化學組成特徵調查結果

	$PM_{2.5}$ ($\mu g/m^3$)	PM2.5 主要成份濃度($\mu g/m^3$)					
		NO_3^-	nss-SO_4^{2-}	NH_4^+	OC	EC	Others
豐原	11.9 (6.2)[2]	2.8 (2.1)	2.5 (1.4)	1.4 (1.1)	3.3 (2.1)	0.6 (0.5)	1.3 (2.0)
大甲	15.9 (10.7)	3.6 (3.7)	2.7 (1.5)	1.6 (1.7)	2.4 (1.9)	0.5 (0.5)	5.1 2.6)
環保局	18.3 (13.5)	4.2 (5.8)	2.8 (1.6)	1.7 (2.0)	4.5 (2.5)	0.7 (0.6)	4.3 (2.8)
大里	17.8 (10.1)	3.8 (3.6)	2.7 (1.5)	1.5 (1.7)	4.3 (2.4)	1.0 (0.7)	4.5 (2.5)
西屯	15.6 (10.5)	3.8 (3.9)	2.7 (1.4)	1.6 (1.8)	3.3 (2.1)	0.6 (0.6)	3.6 (2.8)
望高寮	16.8 (12.1)	4.5 (5.0)	2.8 (1.5)	2.0 (2.3)	3.1 (2.2)	0.5 (0.5)	3.8 (2.1)
沙鹿	15.9 (9.9)	3.5 (3.5)	2.9 (1.7)	1.6 (1.7)	2.8 (2.5)	0.5 (0.5)	4.6 (2.9)
彰化	17.7 (12.2)	3.9 (5.0)	2.8 (1.6)	1.7 (2.3)	3.2 (2.1)	0.7 (0.5)	5.3 (2.4)
平均值	16.2	3.8	2.8	1.6	3.4	0.6	4.0
標準差	2.0	0.5	0.1	0.2	0.7	0.2	1.3
變異係數(%)	12.5	13.5	3.9	11.6	21.6	25.6	31.1

1. 調查時間為 2021 年 10 月 31 日至 11 月 21 日
2. 表列數據為各測站調查期間污染物濃度之平均值，括弧內資料為標準偏差

表 2.4. 台中地區 2022 年春季[1] $PM_{2.5}$ 化學組成特徵調查結果

	$PM_{2.5}$ (μg/m³)	PM2.5 主要成份濃度(μg/m³)					
		NO_3^-	nss-SO_4^{2-}	NH_4^+	OC	EC	Others
豐原	21.0	5.0	4.0	2.7	3.7	0.6	5.0
	(11.6)	(4.5)	(2.5)	(2.7)	(1.8)	(0.4)	(1.9)
忠明	26.5	6.9	4.6	3.4	4.0	0.8	6.6
	(12.7)	(5.2)	(2.6)	(3.2)	(1.7)	(0.4)	(2.6)
環保局	26.1	7.6	4.8	3.6	4.8	0.8	4.6
	(12.8)	(5.7)	(2.8)	(3.3)	(1.8)	(0.4)	(3.0)
大里	30.0	7.8	4.7	4.1	4.4	1.2	7.9
	(14.8)	(5.7)	(2.8)	(3.9)	(1.6)	(0.5)	(3.6)
西屯	27.3	6.9	4.7	3.7	3.3	0.9	7.8
	(11.9)	(5.2)	(2.5)	(3.2)	(1.7)	(0.6)	(2.4)
望高寮	26.0	7.8	4.5	3.8	2.8	0.7	6.4
	(12.0)	(5.1)	(2.6)	(3.2)	(1.5)	(0.3)	(3.1)
沙鹿	24.4	7.4	4.6	3.6	3.9	0.7	4.3
	(12.5)	(5.1)	(2.6)	(3.0)	(2.2)	(0.5)	(3.7)
彰化	28.9	8.2	4.9	4.0	3.6	1.2	7.0
	(13.1)	(5.5)	(2.7)	(3.4)	(1.9)	(0.7)	(3.1)
平均值	26.3	7.2	4.6	3.6	3.8	0.9	6.2
標準差	2.7	1.0	0.3	0.4	0.6	0.2	1.4
變異係數(%)	10.5	13.9	5.9	11.8	15.9	25.3	22.7

1. 調查時間為 2022 年 3 月 4 日至 3 月 21 日
2. 表列數據為各測站調查期間污染物濃度之平均值，括弧內資料為標準偏差

表 2.5. 台中地區 2022 年秋季 [1] $PM_{2.5}$ 化學組成特徵調查結果

	$PM_{2.5}$ (μg/m³)	PM2.5 主要成份濃度(μg/m³)					
		NO_3^-	nss-SO_4^{2-}	NH_4^+	OC	EC	Others
豐原	15.5	3.4	2.3	1.3	4.3	0.6	3.6
	(7.4)	(2.2)	(1.3)	(1.1)	(1.8)	(0.4)	(2.5)
大甲	15.3	4.2	2.3	1.5	2.5	0.4	4.3
	(6.3)	(2.5)	(1.1)	(1.3)	(1.5)	(0.4)	(2.5)
環保局	17.2	4.7	2.6	1.7	4.2	0.7	3.2
	(8.7)	(2.9)	(1.7)	(1.6)	(1.7)	(0.5)	(2.0)
望高寮	16.5	5.3	2.4	2.0	3.5	0.5	2.8
	(8.4)	(3.2)	(1.4)	(1.7)	(1.9)	(0.4)	(2.7)
沙鹿	15.7	4.4	2.4	1.5	3.2	0.4	3.9
	(7.2)	(2.6)	(1.3)	(1.3)	(1.5)	(0.4)	(2.2)
彰化	19.5	5.4	2.9	2.1	4.4	0.8	4.0
	(9.3)	(3.2)	(1.9)	(2.0)	(1.8)	(0.5)	(2.6)
斗六	26.5	7.4	3.7	3.2	5.6	1.0	5.4
	(10.2)	(3.6)	(2.1)	(2.0)	(1.5)	(0.4)	(3.1)
梅山	22.2	5.4	3.2	2.8	3.4	0.5	6.9
	(10.0)	(3.0)	(1.4)	(1.6)	(1.5)	(0.3)	(4.0)
平均值 [3]	16.6	4.6	2.5	1.7	3.7	0.6	3.6
標準差 [3]	1.6	0.7	0.2	0.3	0.8	0.2	0.5
變異係數(%)[3]	9	16	9	20	21	28	15

1. 調查時間為 2022 年 11 月 2 日至 11 月 20 日
2. 表列數據為各測站調查期間污染物濃度之平均值，括弧內資料為標準偏差
3. 不包含斗六及梅山之量測值

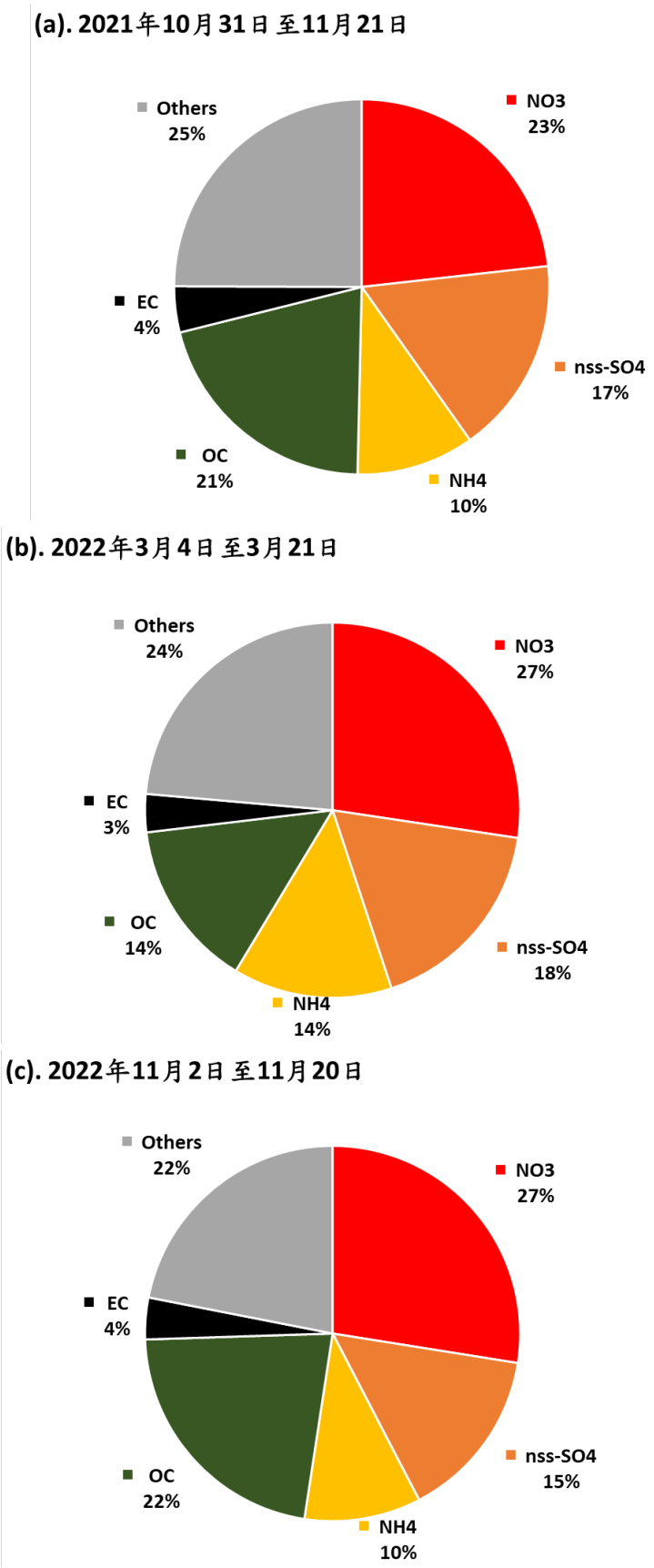

圖 2.6. 台中地區細懸浮微粒($PM_{2.5}$)化學組成。調查時間：(a) 2021 年 10 月 31 日至 11 月 21 日；(b)2022 年 3 月 3 – 21 日；(c)2022 年 11 月 2 – 20 日。

在各項成份中，硝酸離子(NO_3^-)是最主要的單一成份，平均佔 $PM_{2.5}$ 質量的 23%-27%，其中又以 2022 年 3 月的比例較高，其絕對質量濃度在 2021 年 11 月及 2022 年 11 月分別為 3.8±0.5 μg/m^3 和 4.6 ± 0.7 μg/m^3，2022 年 3 月的平均濃度則為 7.2 ± 1.0 μg/m^3，顯示硝酸鹽的產生過程是導致春季空氣品質惡化的關鍵之一。硝酸離子濃度的空間變異係數為 13%－16%，略高於 $PM_{2.5}$ 總量，整體而言維持市區濃度較高的型態，值得注意的是望高寮的硝酸離子濃度略高於市區，顯示在台中盆地的上空存在較地面更高的污染量，其原因亟需進一步的調查研究。

非海鹽硫酸離子(nss-SO_4^{2-})平均佔 $PM_{2.5}$ 質量的 15% - 18%，空間的變異係數為 3.9% - 9.5%，是各組成中分布最均勻的污染物，顯示出區域性的污染特徵。銨離子是 $PM_{2.5}$ 離子組成中主要的陽離子，通常是由空氣中的氨氣經化學反應轉化為硫酸銨或是硝酸銨而存在 $PM_{2.5}$ 中，圖 2.7(a)顯示台中地區 $PM_{2.5}$ 中銨離子與硫酸離子及硝酸離子的平衡關係，在濃度較低的階段銨離子當量濃度略低於硫酸離子及硝酸離子的總濃度，但是隨著污染物濃度增加，銨離子的當量濃度逐漸轉變成略高於硫酸離子及硝酸離子總濃度；圖 2.7(b)更進一步分析 $PM_{2.5}$ 中硝酸離子濃度隨銨離子與硫酸離子及硝酸離子當量比例變化的趨勢，當$[NH_4^+]/([NO_3^-]+[SO_4^{2-}])$增加時，微粒中的硝酸離子濃度呈現非線性的急遽增加，以此推測，空氣中氨氣溶入液態氣膠的過程對 $PM_{2.5}$ 中硝酸鹽濃度的變化具有極高的影響，由於硝酸鹽是 $PM_{2.5}$ 濃度增高的關鍵污染物，因此，空氣中氨氣的濃度及上述和 NH_3 相關的物理化學過程亟需更深入研析。

元素碳(EC)是指不完全燃燒過程所產生類似石墨結構的粒狀物質，因此也常被稱為黑炭。EC 的主要污染來源包括燃燒效率不良的鍋爐或是車輛引擎，通常可視為燃燒污染的指標，並且由於污染來源相對明確，是空氣污染防制的重點，台灣地區的長期資料顯示，空氣中 EC 的濃度在過去近 20 年間已顯著降低(Chou et al., 2022)。本次調查結果顯示台中地區的 EC 濃度，平均佔 $PM_{2.5}$ 質量的 3% - 4%，絕對濃度約 0.6 – 0.9 μg/m^3，相較於 2003 – 2009 年的調查(Chou et al., 2022)已顯著改善。

有機碳(OC)是另一個 $PM_{2.5}$ 的關鍵成份，平均佔 $PM_{2.5}$ 質量的 14% - 22%，其中又以秋季(11 月)的比例較高，但是絕對質量濃度在 2021 年 11 月及 2022 年 11 月分別為 3.4 ± 0.7 μg/m^3 和 3.7 ± 0.8 μg/m^3，2022 年 3 月的平均濃度則為 3.8 ± 0.6 μg/m^3，差異並不明顯，顯示春季相對比例的降低是由於其他污染

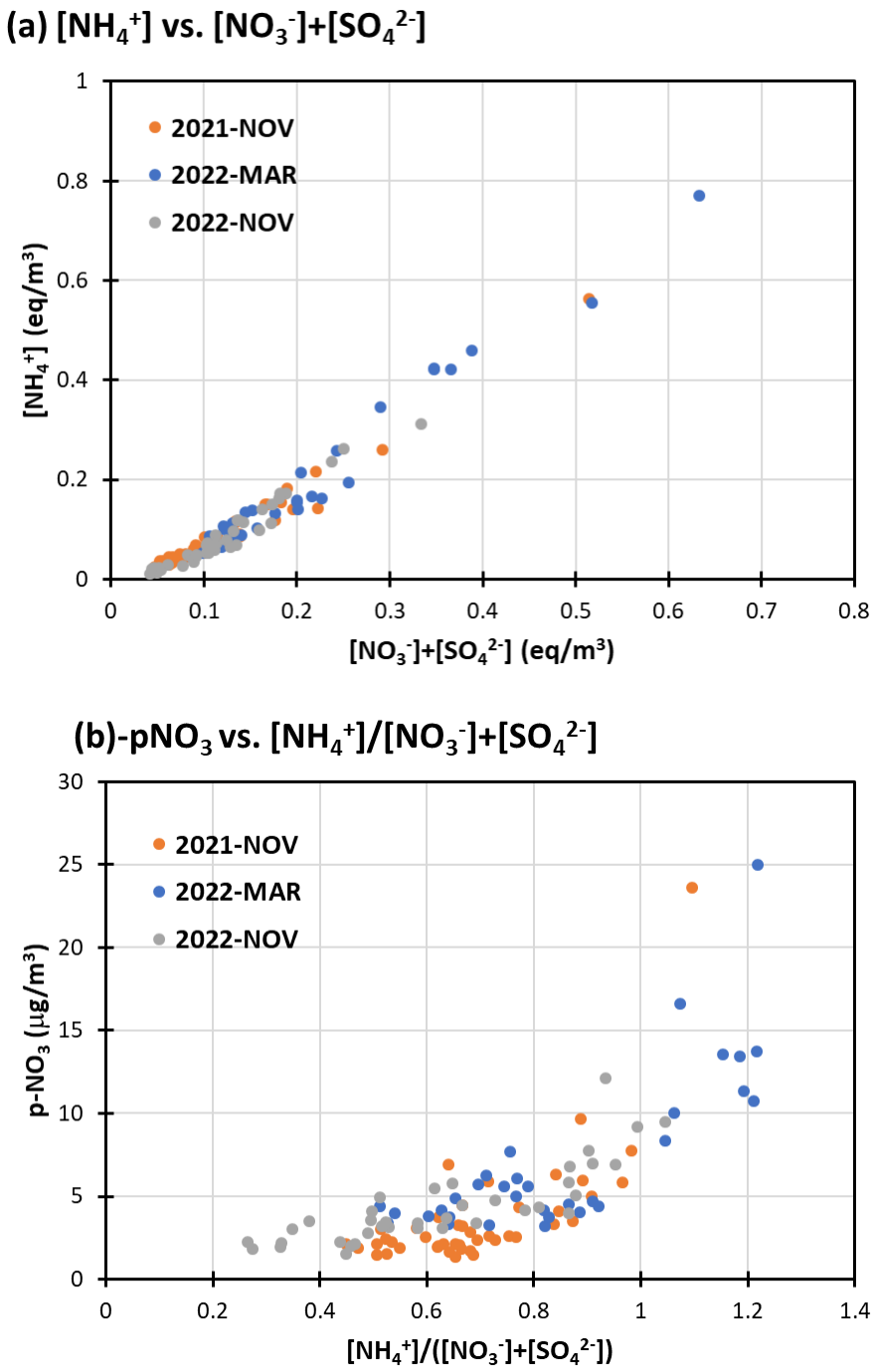

圖 2.7. 台中地區細懸浮微粒($PM_{2.5}$)中銨離子、硝酸離子和硫酸離子之平衡關係。 (a) 銨離子當量濃度與硝酸離子和硫酸離子總當量濃度之相關性；(b) 硝酸離子濃度隨陽離子(NH_4^+)對陰離子(NO_3^-, SO_4^{2-})當量比例變化之趨勢。

物的增加所致。OC 是指 $PM_{2.5}$ 中有機分子(Organic Molecules, OM)所含的碳質量，都市污染物中含有許多氧化的有機物(Zhang et al., 2007)，通常是以 OC 的 1.6 倍估計 OM 的總質量(Turpin and Lim, 2001)，以此估計，OM 對 $PM_{2.5}$ 總量的貢獻比例約 22% – 35%，對空氣品質的影響與硝酸鹽相當。

$PM_{2.5}$ 的有機組成極為複雜，難以採用傳統的分子分析資料逐一呈現，因此上述之有機碳(OC)或是有機物(OM)均是指 $PM_{2.5}$ 組成中所有有機分子的總合。在研析 $PM_{2.5}$ 中 OC 的來源時，可粗略分為原生型有機碳(Primary Organic Carbon, POC)和衍生型有機碳(Secondary Organic Carbon, SOC)，POC 是指直接由污染源排出之微粒態有機物所含的碳，SOC 則是由氣態有機物在空氣中經由化學反應產生之微粒態有機物所含的碳。由於都市 $PM_{2.5}$ 中大多數的有機物源自於鍋爐或是車輛引擎等燃燒過程，在燃燒過程中 EC 經常是 POC 共伴的污染物，因此在都市污染分析上常以 OC 與 EC 的關聯性估計 POC 與 SOC 的比例(Turpin and Huntzicker, 1995; Chou et al., 2010)。

EC-Tracer 方法假設一個區域中 POC 和共伴的 EC 濃度具有一特徵比例，因此可先由量測得到的 EC 濃度計算 POC 的濃度，大氣中量測得到的總 OC 濃度和 POC 濃度的差值代表是非直接排放的有機碳，因此推估為衍生型有機碳(SOC)的濃度。圖 2.8 呈現本計畫三次調查實驗的結果，三個不同時期及不同測站的 OC 和 EC 分佈相當接近，可以代表台中都會區的污染狀況，本研究彙整三個時期採樣數據中 OC/EC 比值最小的 5%視為光化學影響可忽略(即 SOC 趨近 0)的代表，並求得 POC/EC 特徵約為 2.3，再將該值代入所有採樣數據計算 SOC 占 OC 的比例如表 2.6。整體來看，台中都會區在秋季(11 月)的 SOC/OC 比例約 50－70％，顯示光化學反應是影響有機 $PM_{2.5}$ 濃度的主要原因；春季(3 月)的 SOC/OC 比例較低且呈現較大的地區差異，顯示各地的直接污染排放是主要的影響因子。要注意的是 EC-Tracer 方法假設部分 OC/EC 較低的採樣日 SOC=0 為基礎做計算，實際上仍可能存在少量的 SOC，因此 SOC 的影響可能較以上的推估更大，換言之，SOC 是改善中部地區 $PM_{2.5}$ 污染的另一個重要關鍵污染物，而且前驅物極為複雜，亟需研擬對策釐清具關鍵性的 SOC 前驅物和污染來源，方能制定有效的防制方法。

表 2.6. 使用 EC-Tracer 方法計算各測站的 SOC 占 OC 比例

SOC/OC		西屯	EPB	大甲	豐原	沙鹿	大里	忠明	望高寮
2021 年 11 月	平均	56%	64%	53%	59%	55%	49%	-	-
	標準差	20%	17%	23%	23%	24%	20%	-	-
2022 年 3 月	平均	33%	59%	-	65%	48%	35%	51%	39%
	標準差	22%	10%	-	13%	31%	24%	12%	24%
2022 年 11 月	平均	-	62%	55%	67%	69%	-	-	66%
	標準差	-	14%	23%	12%	17%	-	-	18%

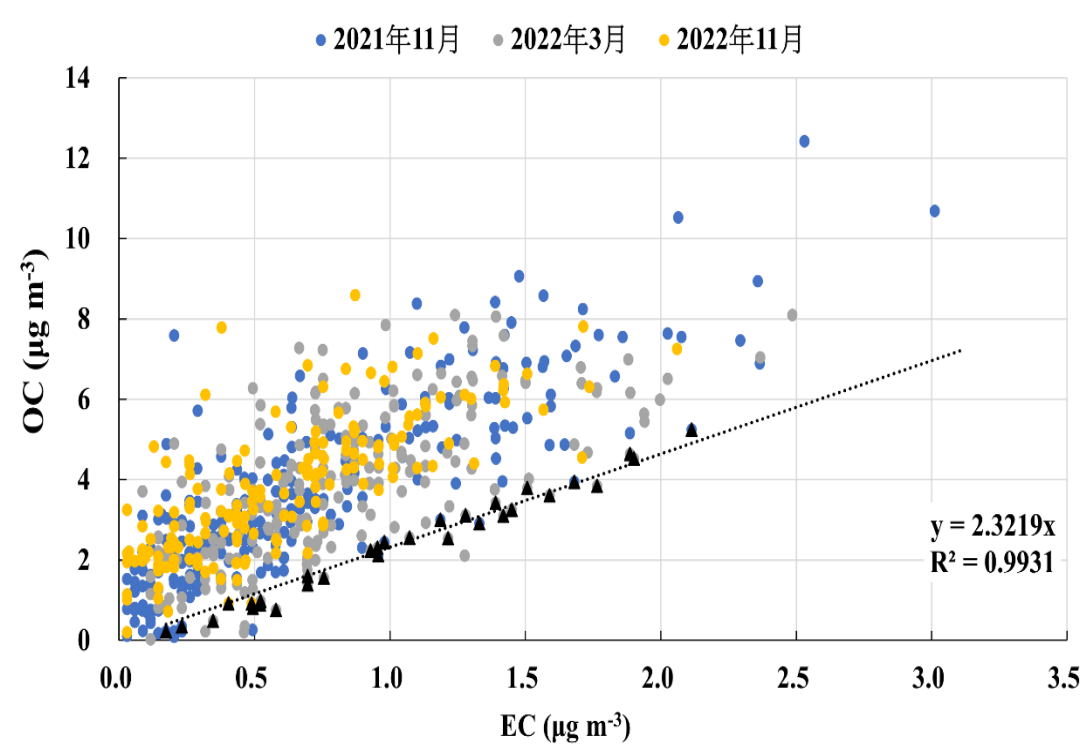

圖 2.8. 台中地區細懸浮微粒($PM_{2.5}$)中有機碳(OC)和元素碳(EC)之相關性。圖中黑色標示為所有樣品中 OC/EC 比值最低的 5%資料，以此進行線性迴歸估計 POC/EC 的特徵比值為 2.3，迴歸直線以上的樣品 OC 量測和 POC 推估值的差距即為 SOC 的推估濃度。

相對於空間上的均勻性，表 2.3 – 2.5 的資料顯示 $PM_{2.5}$ 及其組成均呈現非常高的時間變異度，部分組成在單一次調查中的標準偏差甚至大於平均值，亦即變異係數大於 100 %。圖 2.9 (a) – (c)顯示三次調查所得到台中地區 $PM_{2.5}$ 濃度及組成的時間序列資料，圖示資料清楚地顯示 $PM_{2.5}$ 濃度的時間變化特性，由於都市中的污染排放量相對穩定，劇烈的空氣品質變化主要和氣象條件的變化有關，值得注意的是夜晚至清晨經常是高濃度 $PM_{2.5}$ 發生的時間，其成因可能和半揮發性污染物的相轉化有關，但是也可能存在夜間特殊的污染源。

圖 2.10 (a) – (c) 則分析了在 $PM_{2.5}$ 濃度增加時各組成的對應關係。圖示資料顯示在 $PM_{2.5}$ 濃度增加時，硝酸離子的濃度呈現急遽增加的現象，因此相較於其他的組成分子，硝酸鹽濃度對高污染事件的發生具有較高的影響，其他組成的濃度變化程度和 $PM_{2.5}$ 總濃度的變化相當，研判是整體大氣污染物擴散不良導致的累積效果。

綜合以上有關 $PM_{2.5}$ 化學組成的調查結果，我們發現硝酸鹽(主要是硝酸銨)和二次有機氣膠是影響台中地區 $PM_{2.5}$ 濃度的主要成份，這兩項污染物均是大氣化學反應衍生的二次污染物，可能的成因將於後續報告中闡述。

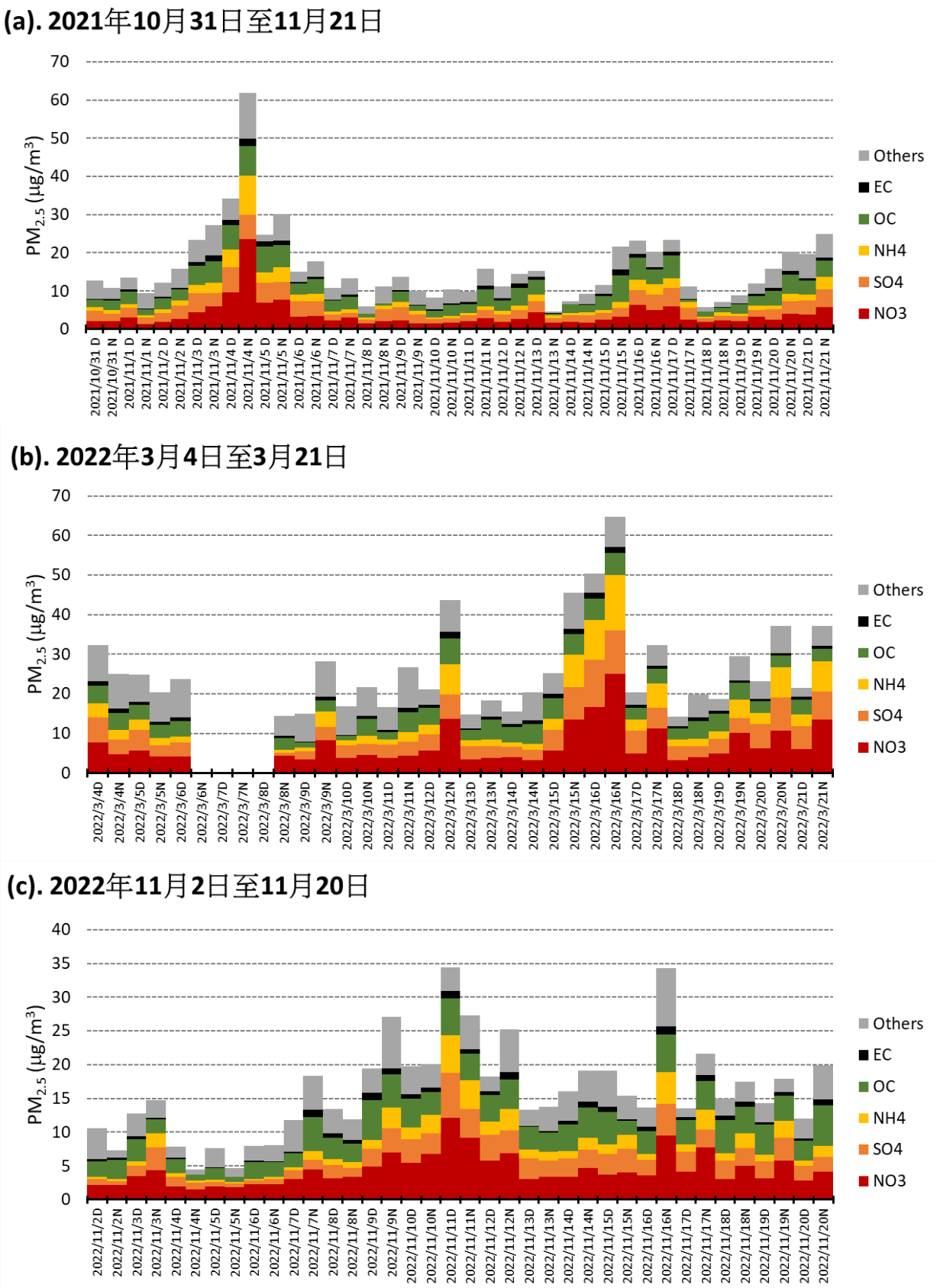

圖 2.9. 台中地區細懸浮微粒($PM_{2.5}$)化學組成之時間序列。調查時間：(a) 2021 年 10 月 31 日至 11 月 21 日；(b)2022 年 3 月 3 – 21 日；(c)2022 年 11 月 2 – 20 日。

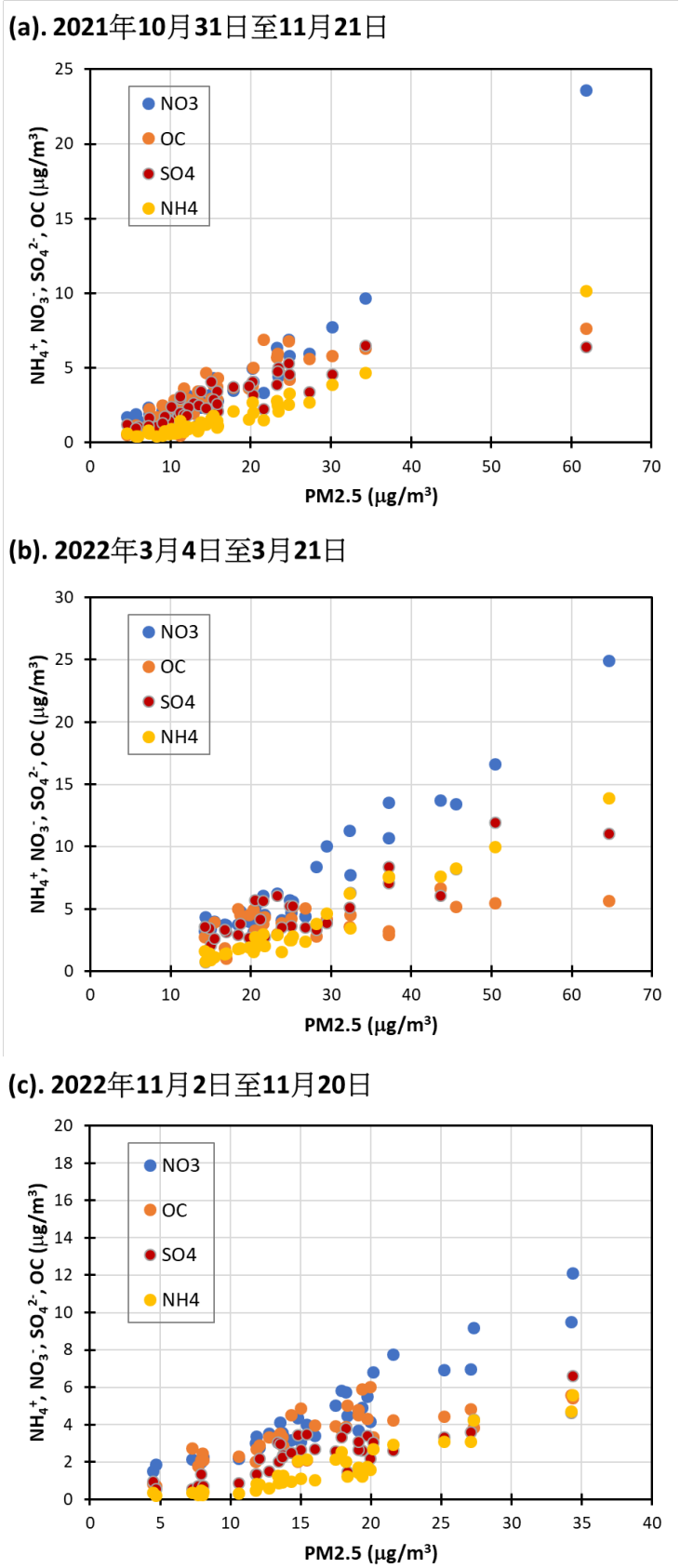

圖 2.10. 台中地區細懸浮微粒($PM_{2.5}$)主要成分隨 $PM_{2.5}$ 總質量濃度之變化趨勢。調查時間：(a) 2021 年 10 月 31 日至 11 月 21 日；(b)2022 年 3 月 3 – 21 日；(c)2022 年 11 月 2 – 20 日。

2.3 揮發性有機物(VOCs)組成調查

環境中之揮發性有機化合物(Volatile organic compounds, VOCs)為二次光化污染物臭氧之生成前驅物，部分 VOCs 也具有毒性或致癌性。都會環境空氣中常見的 VOCs 有許多的來源，包含汽機車排放、工業用途逸散、家居使用之溶劑揮發等等。建構控管策略首先需先瞭解大氣環境中 VOCs 之物種種類與濃度特徵，建立可能來源之指紋圖譜，進一步用以判別大氣中 VOC 物種之主要來源。

2.3.1 監測分析說明

為瞭解台中都會區臭氧生成的關鍵前驅物，以及關鍵前驅物的來源，我們進行了台中都會區內數個地點之「全空氣樣品」採樣以及後續實驗室精密分析，用以瞭解大氣環境中 VOCs 之物種種類與濃度特徵，此外也建立可能來源之特徵指紋(VOC 組成圖譜)，用於評估關鍵前驅物的可能主要來源。觀測地點、規劃及期程整理於表 2.7。

表 2.7. 揮發性有機化合物量測地點、時期及採樣規劃

實驗區域或目標	實驗規劃	實驗期程
台中市	進行每日 7:00-8:00 與 13:00-14:00 兩時段空氣樣品採集	2021/10/31 至 2021/11/19
台中市	進行每日 7:00-8:00、13:00-14:00、19:00-20:00 三時段空氣樣品採集	2022/3/5 至 2022/3/21
大甲、彰化、大肚山(望高寮)	進行每日 13:00-14:00 中午時段空氣樣品採集	2021/10/31 至 2021/11/19
柴油車廢氣排放指紋(文山柴油車排煙檢測站)	進行 3 期(4 輛)、4 期(1 輛)、5 期(4 輛)柴油車尾氣收集	2022/10/12-13
機車車陣排放指紋(中山醫學大學)	於機車停車場出入口車道進行採樣，每日採集 1 個樣品。	2022/12/26-28
市區十字路口交通排放指紋	於忠明南路與三民西路口中央分隔島採樣，每日採集 1 個上午 8:00-9:00 樣品。	2021/2/20-2/22、2/27-3/1

空氣採樣以高潔淨度真空不鏽鋼瓶為採樣容器，進行「全空氣樣品」採樣，後續再將不鏽鋼瓶攜回中研院實驗室，將採樣罐連結至自動進樣器，並以揮發性有機物 GC-MS/FID 分析方法 (7890b GC and 5977a MS, Agilent, USA)進行樣品空氣中氣態物質之分離與分析，可同時準確分析廣泛的非極性物種(如烷、烯、芳香烴、酯、醚等)及少部分的極性物種(如醇、酮)等，大多數物種之偵測極限為 0.5-30 pptv，分析再現性(1σ)為 0.3-1.5% (Wang et al., 2012)。經 GC-MS/FID 分析後之採樣罐樣品可再連接進樣歧管搭配 CRDS 分析儀 (G2401, Picarro Inc., Santa Clara, CA, US)用於精準分析採樣瓶中之 CO、CO_2 與 CH_4 濃度。 CO、CO_2 與 CH_4 之 9 次相同樣品重複性測試顯示分析的精密度分別可達 0.03 ppmv、0.9 ppbv 及 1.3 ppbv (Wang et al., 2013)。

2.3.2 台中都會區大氣 VOCs 之組成特徵

圖 2.11 為在本計畫都市空氣污染研究站測得之大氣 VOCs 組成圖，就 106 VOCs 分成五大類，其中大多數 VOCs 於早晨通勤時段明顯高於中午時段，多數物種濃度可高至 2 倍。早晨通勤時段與中午時段濃度皆高的物種為乙烷(ethane)、丙烷(propane)、乙烯(ethene)、乙炔(ethyne)、甲苯(toluene)等。而少數於中午時段濃度略高的物種則為丙酮(acetone)、甲基乙基酮(methyl ethyl ketone)、乙酸乙酯(ethyl acetate)等。這些 VOCs 於不同時段的濃度高低與其排放來源特性、物種性質(活性、極性、原生、二次生成)等有密切關係。其中乙烷(ethane)來源主要為天然氣，是天然氣中除甲烷外之次主要成分。丙烷(propane)為液化石油氣(LPG)主要成分。乙烯(ethene)主要來自於車輛燃燒不完全排放或石化工業逸散，乙炔(ethyne)為燃燒不完全或工程逸散。甲苯(toluene)為車輛燃燒不完全排放或溶劑逸散。丙酮(acetone)、甲基乙基酮(methyl ethyl ketone)為溶劑逸散或二次光化中間產物。乙酸乙酯(ethyl acetate)為溶劑逸散。市區大氣中主要物種之可能來源將於後續章節探討。

圖 2.12 為台中市區與郊區三地(大甲、彰化、大肚山望高寮)中午時段 VOCs 之組成差異比較，可發現雖然市區大多物種濃度較高，但此四地大氣中 VOCs 組成相當接近，主要物種仍是乙烷、丙烷、乙烯、乙炔、甲苯、丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯等。此結果顯示於台中都會區中午時段，即使四地有著不同的環境性質，但此四地的 VOCs 有相似的來源，也因此可知台中都會區一般環境下大氣中 VOCs 之組成受大環境中共同主要來源的影響，再加上空氣混合快速，一般環境下大氣中 VOCs 組成差別不大。

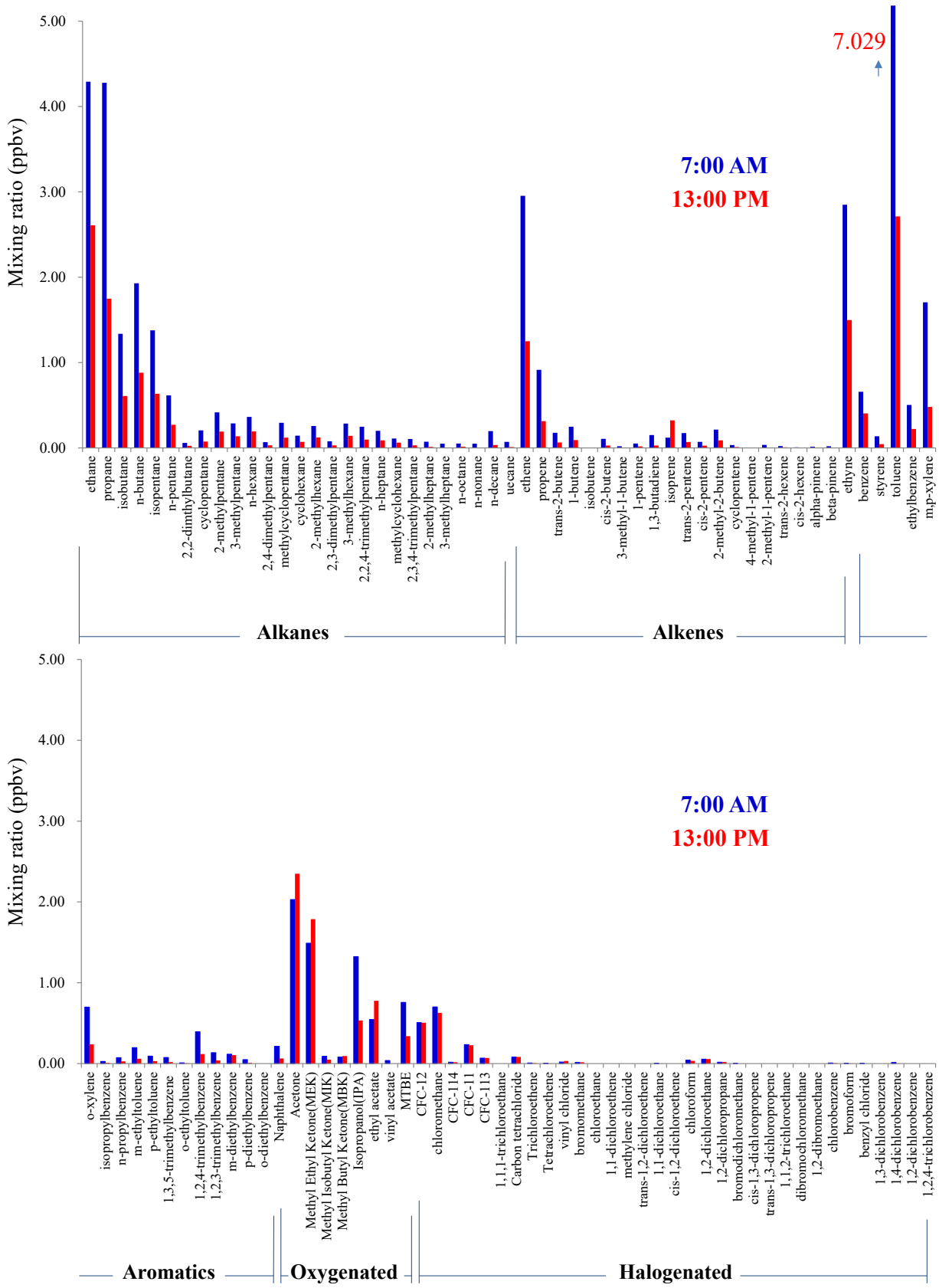

圖 2.11. 都市空氣污染研究站大氣 VOCs 組成 (2021/10/31 至 2021/11/19)

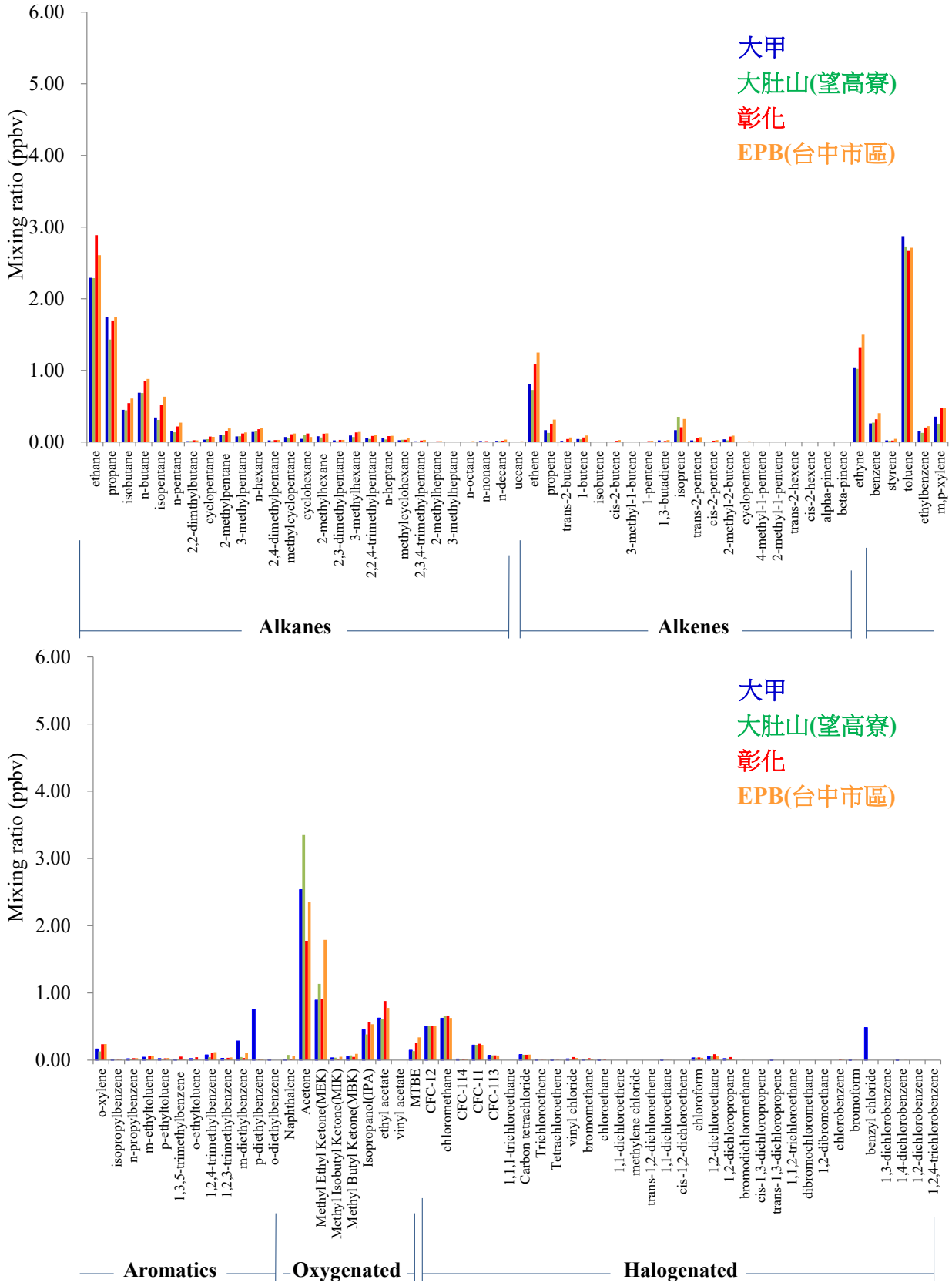

圖 2.12. 台中市區與郊區三地 VOCs 組成差異比較 (2021/10/31 至 2021/11/19, 13:00-14:00 中午時段)

2.3.3 臭氧生成潛勢與關鍵前驅物

對於進一步瞭解台中都會區中之個別 VOC 對生成二次空氣污染物臭氧的潛力，可使用最大增量反應性尺標（Maximum Incremental Reactivity, MIR）評估個別 VOC 對臭氧之生成潛勢。最大增量反應性尺標為單位質量的臭氧前驅物所能生成的臭氧推估量(圖 2.13)，臭氧生成潛勢估算為各前驅物之 MIR 值及其在空氣中濃度的乘積(Carter, 1994)，物理意義類似於某濃度下之 VOC 持續反應能產生之累積臭氧濃度。

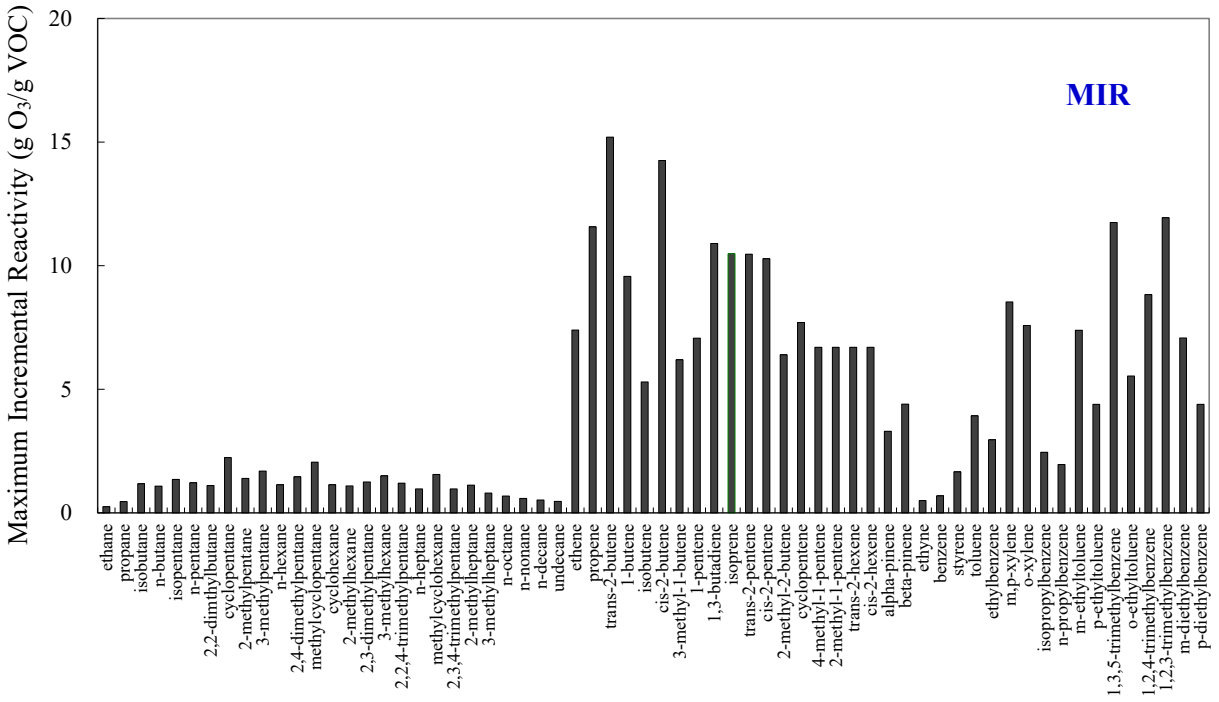

圖 2.13. 主要臭氧前驅物最大增量反應性尺標

圖 2.14 為都市空氣污染研究站於 2021/10/31 至 11/19 大氣中主要之 66 種臭氧前驅物以 MIR 方法估算所得貢獻於臭氧生成潛勢(OFP) 與相對比例，其中早晨通勤時段(7:00 AM)與中午時段(13:00 PM)分別列出。台中都會區污染物高值大都發生於早晚通勤時段或夜晚，因此早晨通勤時段之大多數物種之臭氧生成潛勢會高於中午時段。在圖 2.14 中可看出不論早晨通勤時段或中午時段皆以甲苯之 OFP 最高，甲苯之 MIR 值為 3.93 (圖 2.13)，為中度活性的有機物，但台中市區大氣中甲苯的濃度較高(圖 2.12)，使得甲苯臭氧生成潛勢為台中都會區中之最，約佔 66 種常見前驅物總臭氧生成潛勢的 28% (圖 2.14)。OFP 次高者為間,對二甲苯(m,p-Xylene)，於早晨通勤時段(7:00 AM)與中午時段(13:00 PM)分別佔 66 種常見前驅物總臭氧生成潛勢的 17%及 13%。第三則為

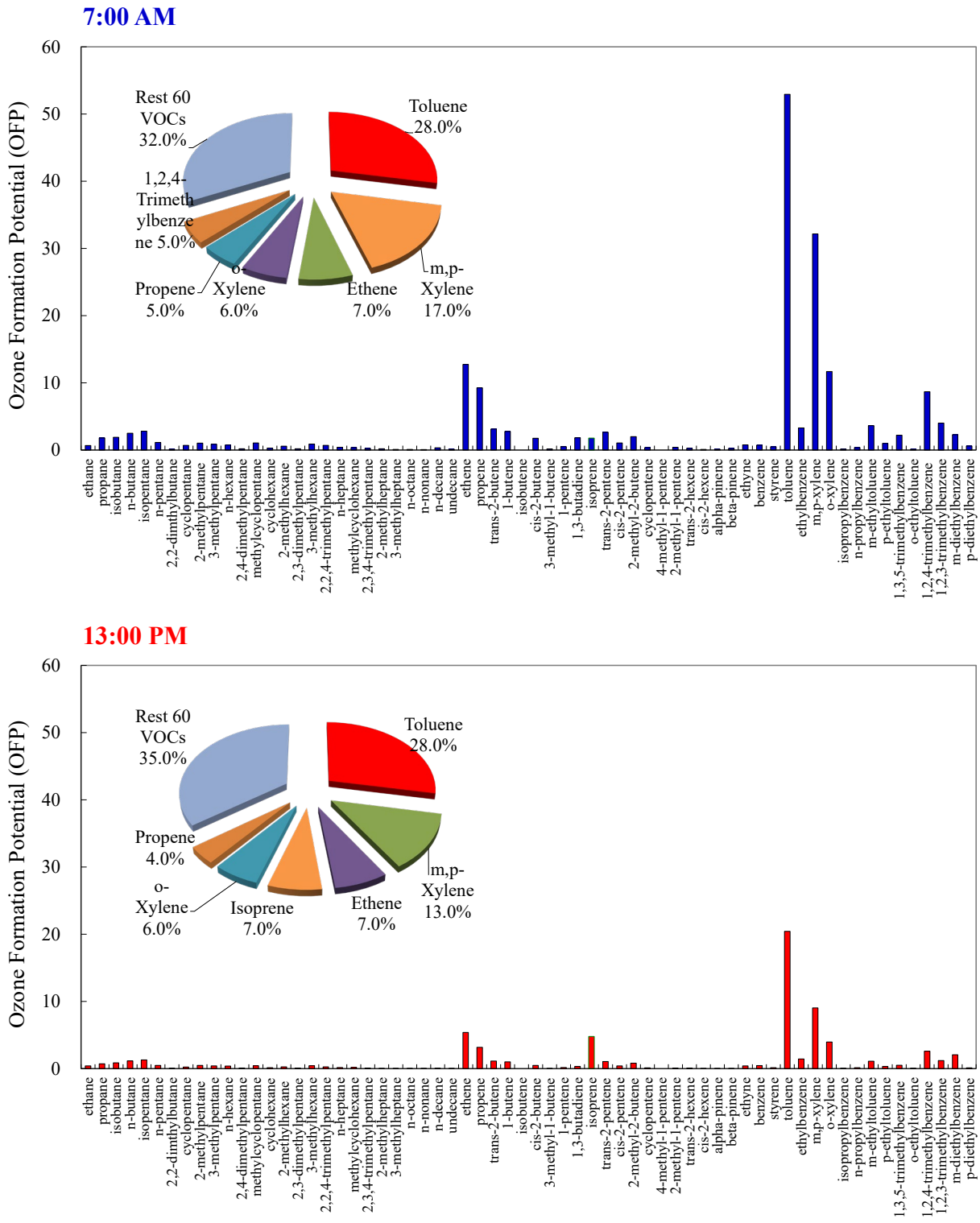

圖 2.14. 台中市區(都市空氣污染研究站)大氣中之66種主要臭氧前驅物以MIR方法估算所得貢獻於臭氧生成潛勢(OFP) (2021/10/31 至 11/19)

乙烯約佔 66 種常見前驅物總臭氧生成潛勢的 7%。臭氧生成潛勢排名中早晨通勤時段與中午時段差異較大的物種為異戊二烯(isoprene)。植物排放是異戊二烯的重要來源，許多與植物排放 isoprene 的相關基礎研究皆顯示植物排放之 isoprene 與輻射、溫度以及樹種有密切關聯(Guenther et al., 1993; Shao et al., 2001; Sharkey et al., 2001)。儘管都市中與車輛相關的人為源排放也會貢獻異戊二烯，但在夏秋季較高溫度與輻射下，植物仍是異戊二烯的主要來源。

由上述結果可知在台中市區秋季，最關鍵的臭氧前驅物為甲苯，其次尚有間,對-二甲苯、鄰-二甲苯、乙烯、丙烯、異戊二烯、1,2,4-三甲基苯等。而下一步對這些關鍵臭氧前驅物種來源的掌握將是建構控管策略的根基。

2.3.4 台中市區 VOC 物種之交通排放關聯性

一般都市中最主要的 VOCs 來源為交通排放，因此我們試著找尋一機動車輛排放特徵指標用以協助分析不同 VOCs 物種之排放與交通源之關聯。在眾多 VOCs 物種中，汽油添加劑-甲基第三丁基醚(MTBE)因僅來自車輛引擎的不完全燃燒、蒸發和逸散，因此非常適合做為汽機車排放特徵指標。此外，異戊烷(Isopentane)及 3-甲基戊烷(3-Methylpentane)為汽油的固有組成，許多文獻記載機動車輛汽油的揮發及未燃燒的部分經尾氣管排放為此些物種在大氣中最主要的來源(Chang et al., 2006)。在本研究中，若台中市區大氣中某些 VOCs 物種與 MTBE 具有好的關聯性，顯示這些物種的主要來源很可能與 MTBE 相同，亦即汽機車排放。圖 2.15 為台中市區大氣中 VOCs 物種與 MTBE 之關聯性。主要物種經與 MTBE 做相關性分析之結果顯示：

1.) 異戊烷與 MTBE 有非常顯著之相關性(R^2=0.99)，顯示彼此為同源排放，來源皆為機動車輛排放。

2.) 乙烯、丙烯與 MTBE 皆有顯著的相關性(R^2=0.85, 0.80)，顯示主要來自交通源的排放。但乙烯、丙烯與 MTBE 相關性明顯不及異戊烷，顯示污染來源仍存在部分差異。

3.) 乙烷、丙烷與 MTBE 有顯著的相關性(R^2=0.69, 0.89)，不過都會區的乙烷、丙烷除了一小部分交通源的排放外，其重要來源為烹煮燃料逸散。乙烷為天然氣中除甲烷外之次要成分，丙烷為液化石油氣(LPG)主要成分。因都會區中烹煮時段通常與通勤時段大交通流量時期有所重疊，因此易造成乙烷、丙烷與機動車輛排放特徵指標-MTBE 有一定程度的相關性。此種時間共線

性的狀況，也是為何需解析出各別細項交通排放源之特徵組成的原因(包含98 無鉛汽油揮發組成、柴油車廢氣排放組成、機車車陣排放特徵、汽油車車陣排放組成特徵)，將需進一步確認各別細項交通源是否有包含乙烷、丙烷排放，可協助確認乙烷、丙烷與 MTBE 有好的相關性是否主要是時間共線性所造成，或是真實來自交通源排放。

4.) 1,2,4-三甲基苯、乙炔與 MTBE 有顯著的相關性(R^2=0.90, 0.89)，佐以細項交通源排放特徵，顯示這兩物種主要來自交通源的排放。

5.) 甲苯及間,對-二甲苯與 MTBE 有顯著的相關性但 R^2 較低，顯示這兩種 VOCs 除了交通源排放外，仍有其它重要排放源(如溶劑使用等)。因溶劑的使用及逸散時間的不定性，有時大量逸散，有時逸散量少，會對物種關聯性及物種所佔濃度比例的結果導入較大的變異。

6.) 丙酮、甲基乙基酮、異戊二烯等 VOCs 與 MTBE 的關聯性不顯著，顯示汽機車不是這些 VOCs 的主要污染源。

綜合以上有關 VOCs 的調查結果，台中大氣中 VOCs 之主要組成為甲苯、乙烷、丙烷、乙烯、乙炔、丙酮、甲基乙基酮、二甲苯等，以 MIR 方法估算 VOCs 之臭氧生成潛勢結果，顯示台中市區之關鍵臭氧前驅物依序為甲苯(28%)、二甲苯(21%, 含間,對及鄰-二甲苯)、乙烯(7%)、丙烯、異戊二烯、1,2,4-三甲基苯等。其中除了異戊二烯主要由植物產生，其餘關鍵污染物濃度均和汽機車的排氣指標有密切關聯，反映出交通污染防制對改善台中空氣品質的重要性。

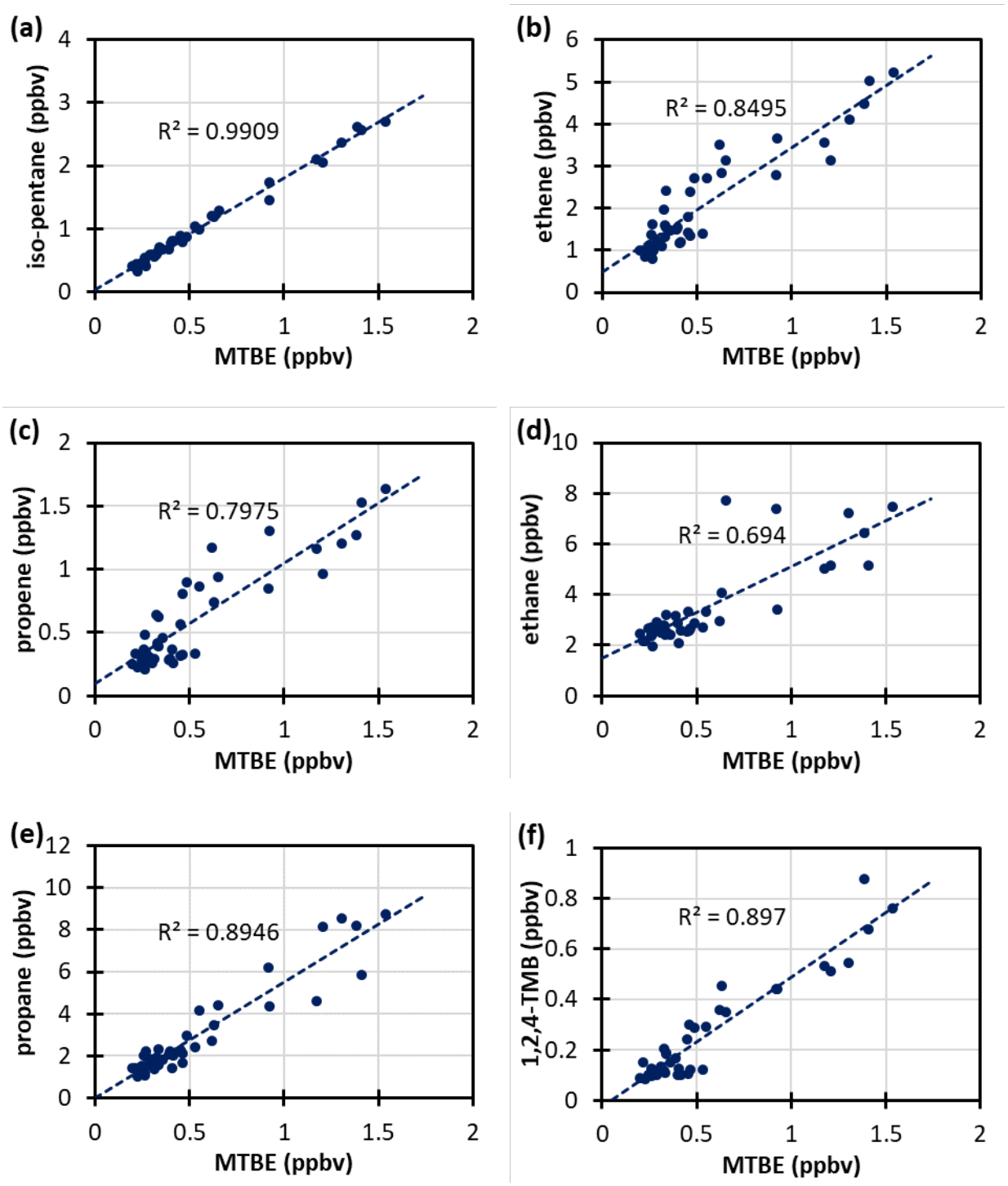

圖 2.15. 台中市區大氣中主要揮發性有機物(VOC)與甲基第三丁基醚(MTBE)之關聯性(調查期間：2021/10/31 至 2021/11/19)。(a)isopentane; (b)ethane; (c)propene; (d)ethane; (e)propane; (f)1,2,4,-trimethylbenzene; (g)ethyne; (h)toluene; (i)m,p-xylene; (j)acetone; (k)methyl-ethyl-ketone; (l)isoprene。

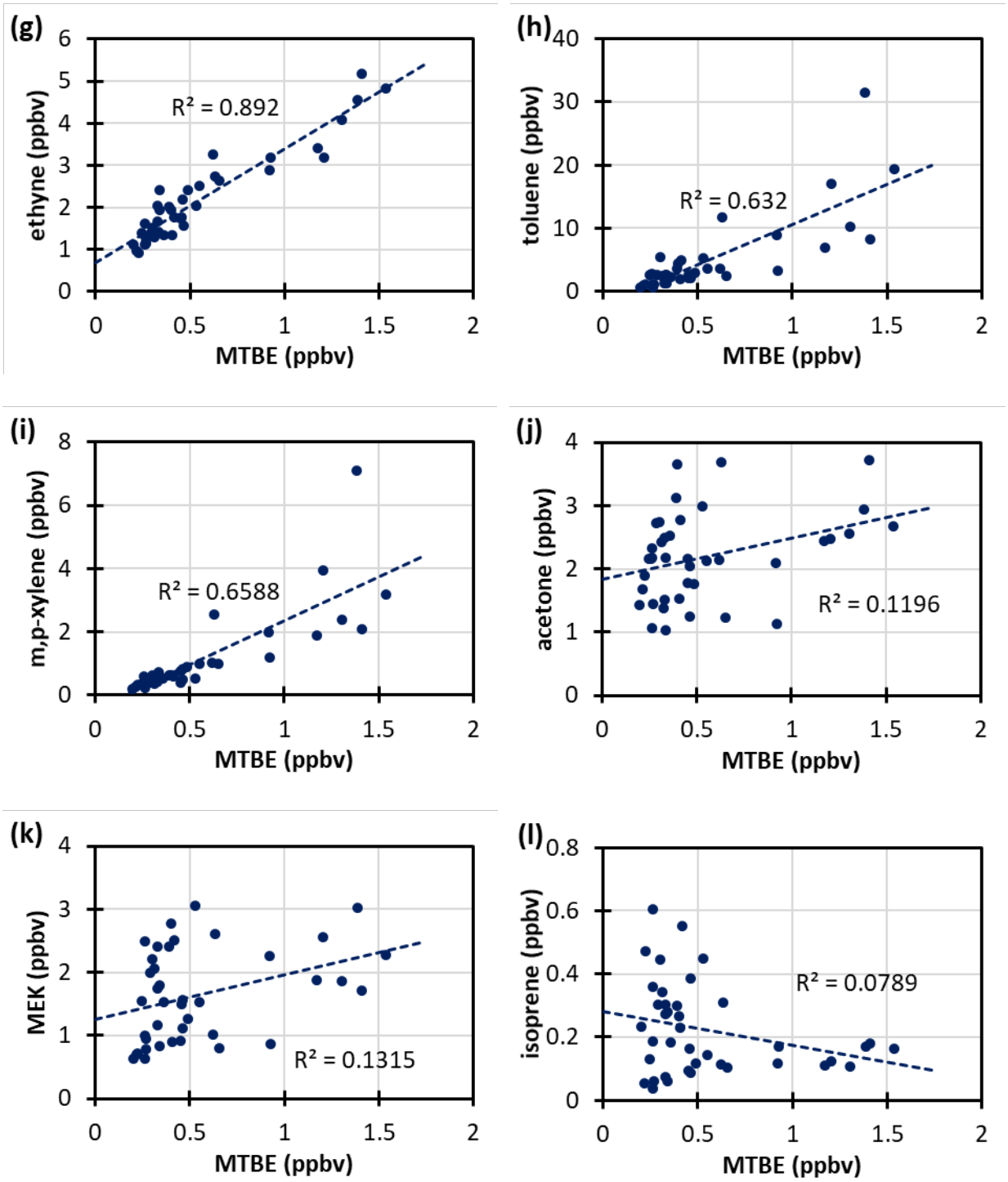

圖 2.15[續]. 台中市區大氣中主要揮發性有機物(VOC)與甲基第三丁基醚(MTBE)之關聯性(調查期間：2021/10/31 至 2021/11/19)。(a)isopentane; (b)ethane; (c)propene; (d)ethane; (e)propane; (f)1,2,4,-trimethylbenzene; (g)ethyne; (h)toluene; (i)m,p-xylene; (j)acetone; (k)methyl-ethyl-ketone; (l)isoprene。

第三章　空氣污染事件特徵分析

3.1　細懸浮微粒和臭氧的關聯性

細懸浮微粒($PM_{2.5}$)和臭氧(O_3)是導致台灣地區空氣品質不符合國家標準的主要空氣污染物，依據 111 年空氣品質監測年報(行政院環境保護署，2023)，111 年全國空氣品質指標(AQI)的監測結果中，$PM_{2.5}$ 和 O_3 的分項 AQI 分別有 516 及 762 站日超過 100，佔 AQI>100 總站日數的 40.1% 和 59.2%；中部空品區 $PM_{2.5}$ 和 O_3 的分項 AQI 超過 100 的站日數分別為 61 及 138，佔 AQI>100 總站日數的 30.5% 和 69.0%。圖 3.1 顯示本計畫研究站於 2021 年 11 月至 2023 年 5 月監測結果中，每日 O_3 的最大 8 小時平均值(O_{3_8max})和 $PM_{2.5}$ 日平均值($PM_{2.5_24h}$)的相關性，這兩項污染物的濃度呈現顯著的正相關，反映出都市光化學污染的特徵。

為了深入瞭解中部都會區空氣品質惡化的機制，本章針對 AQI > 100 的“污染事件日”進行細部資料的分析。基於社會對 $PM_{2.5}$ 的高度關切，本期報告首先篩選 $PM_{2.5}$ 日平均值超過國家空品標準(35 μg/m^3)的事件日進行討論。表 3.1 摘要列出各事件日 $PM_{2.5}$ 和 O_3 的監測結果，相關圖表的資料顯示：多數 $PM_{2.5}$ 超標的事件日也同時發生 O_{3_8max} 濃度偏高甚至超過國家空氣品質標準(60 ppbv) 的現象，少數 O_{3_8max} 濃度較低的 $PM_{2.5}$ 事件日則與境外污染傳輸有關，因此，以下將先對 $PM_{2.5}$ 和 O_3 同時超標的光化學污染案例進行解析。

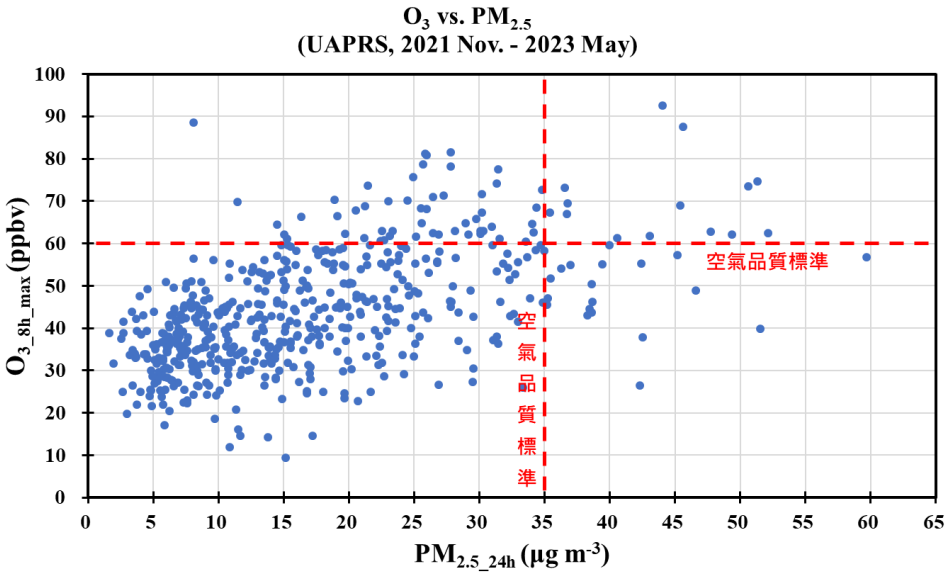

圖 3.1. 台中市區 $PM_{2.5}$ 與 O_3 濃度之相關性。圖中紅色虛線分別顯示 $PM_{2.5}$ 及 O_3 的國家空氣品質標準。(資料來源：中研院都市空氣污染研究站；資料期間：2021 年 11 月 1 日至 2023 年 5 月 31 日)

表 3.1. 2021 年 11 月 1 日至 2023 年 5 月 31 日期間台中市區 $PM_{2.5}$ 污染事件日空氣污染物監測摘要

	$PM_{2.5}$[a]	PM_{10}[a]	CO_{8max}[b]	SO_{2_max}[c]	NO_{2_max}[c]	O_{3_8max}[b]	O_{3_max}[c]
	μg m^{-3}	μg m^{-3}	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb
4-Nov-21	52	72	1.2	5.2	43.2	62.4	77.9
5-Nov-21	48	62	1.0	5.8	34.1	62.8	89.5
16-Dec-21	39	43		1.8	53.9	50.4	66.7
3-Mar-22	40	44	1.3	1.8	49.5	59.7	71.0
16-Mar-22	43	46	1.0	1.6	40.1	61.8	81.6
25-Mar-22	45	59	1.5	1.1	63.6	69.0	81.6
1-Oct-22	37	47	0.6	1.6	NA[d]	69.5	81.1
11-Nov-22	42	55	0.6	0.4	NA[d]	55.3	85.7
12-Nov-22	38	50	0.8	0.4	NA[d]	44.5	66.8
22-Nov-22	43	59	0.8	1.3	NA[d]	37.9	50.0
8-Jan-23	49	67	0.8	1.5	30.9	62.1	72.7
9-Jan-23	52	72	0.7	0.6	25.2	39.9	50.6
12-Jan-23	42	54	0.9	1.0	30.3	26.5	34.2
13-Jan-23	39	54	1.3	2.0	32.6	55.1	67.8
31-Jan-23	35	57	1.1	2.2	NA[d]	51.7	63.8
17-Feb-23	35	58	0.7	1.3	32.0	45.6	58.0
18-Feb-23	38	50	1.2	1.0	44.1	43.0	50.3
28-Feb-23	47	66	0.7	0.7	21.5	48.9	59.9
1-Mar-23	35	46	0.5	0.6	18.6	47.1	58.2
8-Mar-23	51	73	0.8	3.7	36.2	73.6	89.2
9-Mar-23	51	72	0.7	2.1	32.9	74.6	90.8
10-Mar-23	44	66	0.8	2.5	38.7	92.6	104.5
16-Mar-23	41	61	0.8	4.9	32.1	61.3	72.7
4-Apr-23	39	54	0.5	4.1	22.1	46.3	52.9
5-Apr-23	36	49	0.5	0.9	19.4	54.1	66.3
13-Apr-23	60	125	0.6	0.9	22.9	56.8	78.3
14-Apr-23	39	68	1.0	13.3	34.4	43.7	58.7
17-Apr-23	37	54	0.7	2.6	16.9	73.2	83.8
18-Apr-23	45	70	1.0	9.9	28.1	57.3	69.9
23-Apr-23	37	75	0.6	0.9	20.5	54.9	62.3
4-May-23	35	47	0.7	2.3	31.8	67.2	99.1
15-May-23	37	47	0.8	1.4	25.3	66.9	76.0
16-May-23	46	57	0.7	2.6	32.1	87.5	95.2

a. PM_{10}、$PM_{2.5}$：日平均值

b. $CO_{_8max}$、O_{3_8max}：每日最大 8 小時平均值

c. SO_{2_max}、NO_{2_max}、O_{3_max}：每日最大 1 小時平均值

d. 監測儀器故障

3.2 光化學污染案例分析

本節報告自表 3.1 中 $PM_{2.5}$ 和 O_3 同時超標的光化學污染事件篩選影響時間較長且研究資料較完整的 6 次案例進行解析。

本研究設於台中市的研究站採用氣膠質譜儀分析次微米微粒(PM_1，直徑小於 1μm 之微粒)主要化學組成的 1 小時平均濃度，由於 PM_1 是 $PM_{2.5}$ 的主要成分且和 $PM_{2.5}$ 的濃度具高度的相關性，高解析度的 PM_1 化學成分監測可提供深入分析 $PM_{2.5}$ 濃度變化的重要線索。

圖 3.2(a) – (f)呈現各污染事件 PM_1 化學組成及 $PM_{2.5}$ 質量濃度 1 小時解析度時間序列，這項分析是假設 PM_1 與 $PM_{2.5}$ 的化學組成相似進行推論，暫不考慮各成分粒徑分布的差異性(Cheung et al., 2016)。圖 3.3(a) – (f)進一步分析各次事件期間 PM_1 主要化學成分(SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+、OM)濃度和 $PM_{2.5}$ 總濃度的變化趨勢，這些化學組成資料顯示：硝酸鹽和有機物濃度增加是污染事件日共通的特徵，此項結果與 2.2 節的 $PM_{2.5}$ 化學組成調查結果一致，顯示本研究站的資料分析結果可延伸適用於整個台中地區。

3.2.1 硝酸鹽產生機制與 $PM_{2.5}$ 組成分析

前述的資料分析顯示硝酸鹽濃度在空污事件中顯著增加的現象，因此，進一步分析硝酸鹽的產生過程將可能對空氣污染的成因提供重要的資料。

一般大氣的懸浮微粒中，硝酸鹽主要是由空氣中二氧化氮(NO_2)氧化產生的硝酸氣轉化而來，主要的化學反應包括 (Seinfeld and Pandis, 2006)：

- $NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$ …… (1)

以及

- $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3$ …… (2.1)
- $NO_3 + NO_2 \rightarrow N_2O_5$ …… (2.2)
- $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ …… (2.3)

反應(1)主要發生在白天，特別是在紫外線較強的時候，大氣中的 O_3 受到 UV 光解而產生氫氧自由基(OH)，進而促進 NO_2 的氧化：

- $O_3 + UV \rightarrow O_2 + O(^1D)$ …… (3.1)
- $O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$ …… (3.2)

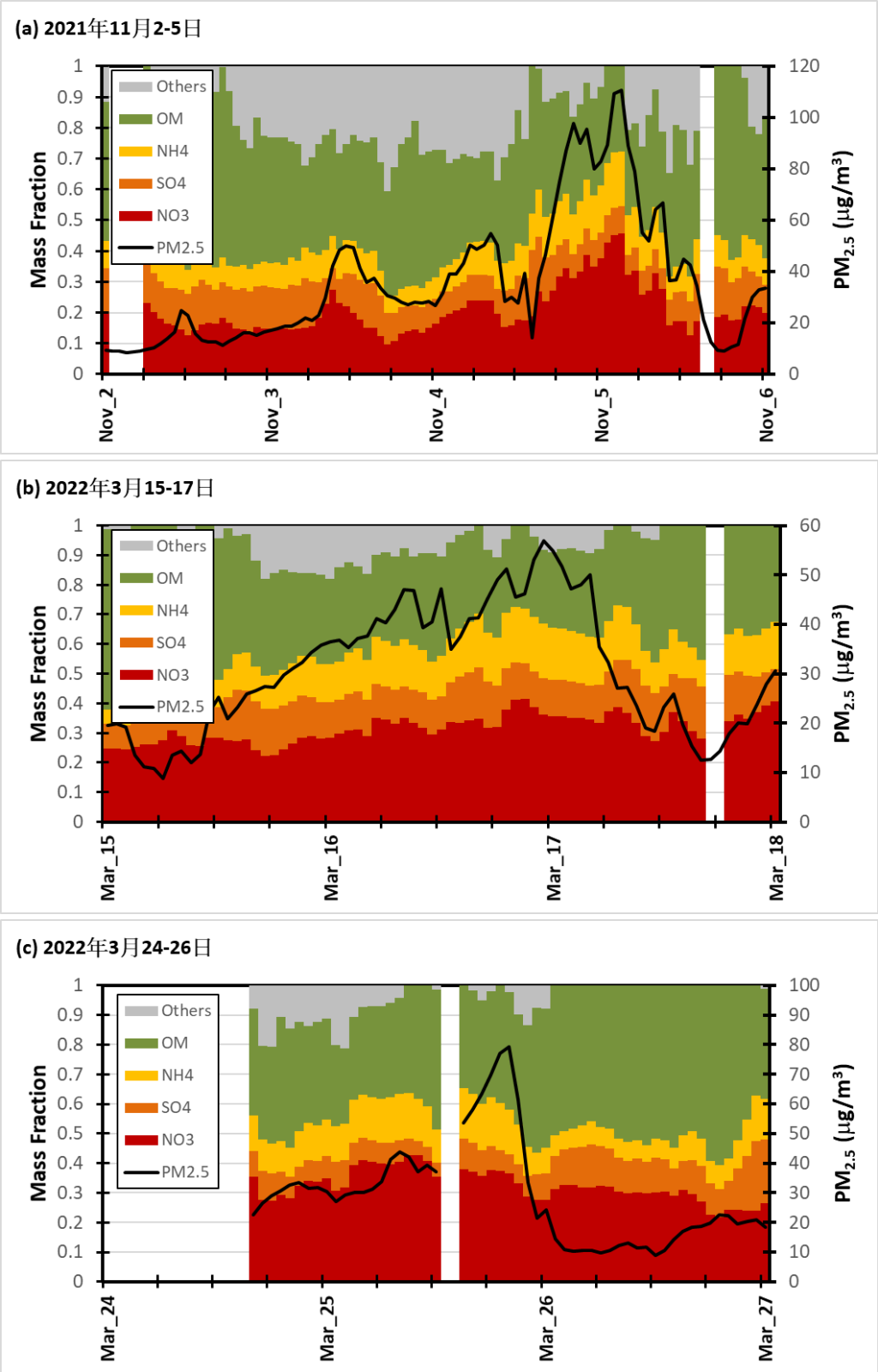

圖 3.2. $PM_{2.5}$ 污染事件期間次微米微粒(PM_1)主要成分化學組成的 1 小時解析度時間序列。(a) 2021 年 11 月 2–5 日；(b)2022 年 3 月 15 – 17 日；(c)2022 年 3 月 24 – 26 日。

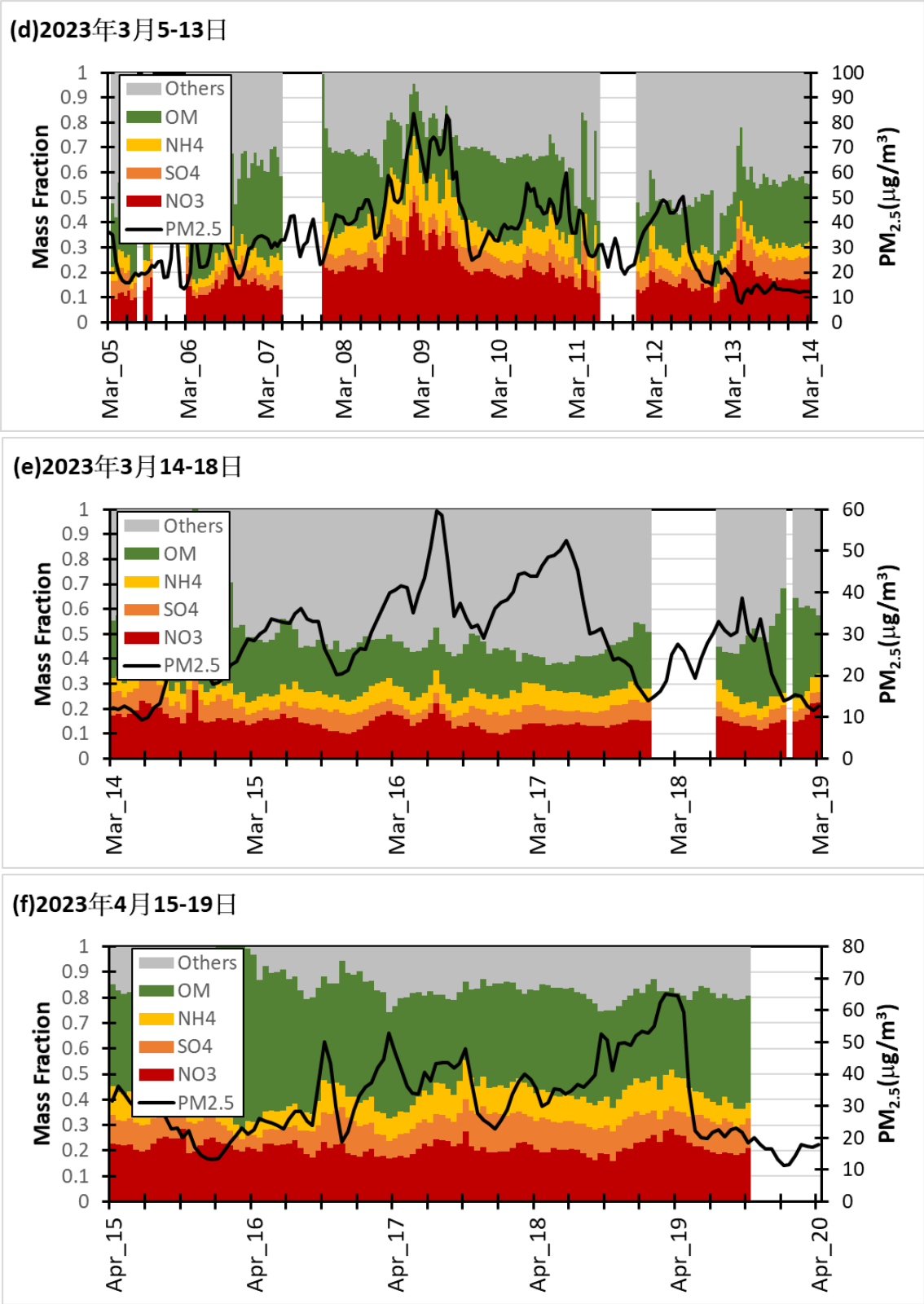

圖 3.2[續]. $PM_{2.5}$ 污染事件期間次微米微粒(PM_1)主要成分化學組成的 1 小時解析度時間序列。(d) 2023 年 3 月 5– 13 日；(e)2023 年 3 月 14 – 18 日；(f)2023 年 4 月 15 – 19 日。

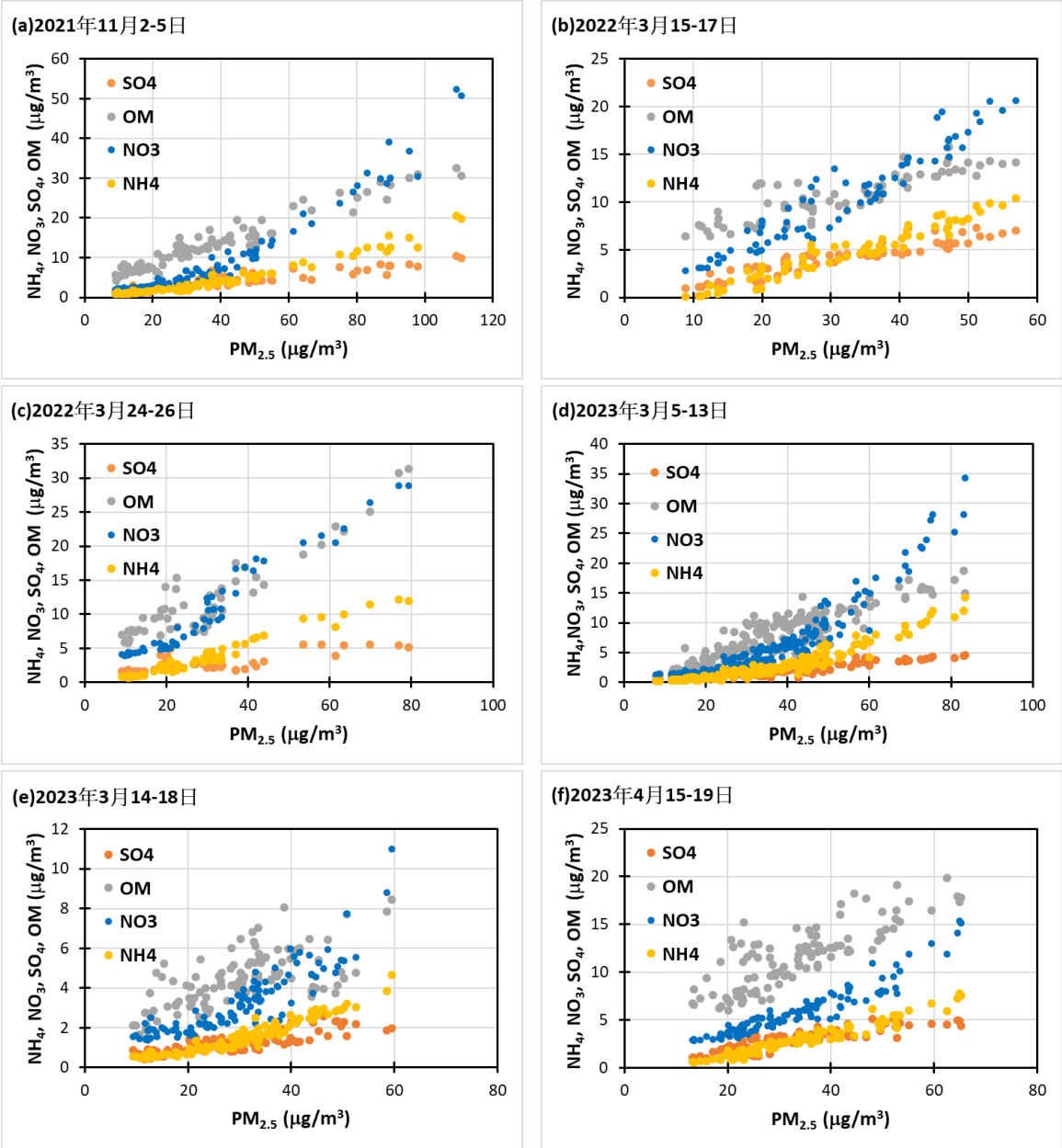

圖 3.3. $PM_{2.5}$ 污染事件期間微粒主要化學成分隨 $PM_{2.5}$ 總濃度的變化趨勢。(a) 2021 年 11 月 2–5 日；(b)2022 年 3 月 15–17 日；(c)2022 年 3 月 24–26 日；(d) 2023 年 3 月 5– 13 日；(e)2023 年 3 月 14 – 18 日；(f)2023 年 4 月 15 – 19 日。

反應(2.1) – (2.3) 主要發生在晚上缺乏 OH 的時候，NO_2 先經由 O_3 氧化成硝酸自由基(NO_3)並衍生 N_2O_5 後，再經由水解產生 HNO_3。

在上述的硝酸生成反應中，O_3 都是關鍵的反應物，因此，硝酸氣的生成和 O_3 的污染具有密切的關係。在另一方面，NO_2 又和揮發性有機物(VOCs)同為大氣中產生 O_3 的關鍵前驅物，而 O_3 也是將污染源排出的一氧化氮(NO)氧化為 NO_2 的主要污染物之一，因此，O_3、NO_x (=NO+NO_2)、HNO_3 都是大氣光化學反應中的重要分子，對都市的空氣品質有極為關鍵的影響 (Chou et al., 2006; 2010)。

3.2.2 NOx 氧化與 $PM_{2.5}$ 濃度之相關性

在空氣中的 NO_x (包括 NO 及 NO_2)分子，除了 NO_2 經由氧化可產生 N_2O_5 和 HNO_3 之外，還可能經由其他化學反應產生 HNO_2 (以下稱為 HONO)、PANs … 等氮氧化物，這些化學反應導致由污染源排放的 NO_x 可迅速被轉化為其他分子，為了掌握 NO_x 的原始排放程度，本計畫在研究站中設置總氮氧化物(Total Oxides of Nitrogen, NO_y) 的監測器，監測資料如圖 2.4(c)，前述由 NO_x 進一步氧化產生的高氧化態氮氧化物總量可由 NO_x 和 NO_y 的差值測量，在大氣化學中稱為 NO_z (= NO_y – NO_x)。在都市環境中，NO_z 的主要成分即為氣態的 HNO_3 和微粒態的硝酸鹽，次要成分則包括 HONO 和 PANs (Peroxyacetyl Nitrates)，HONO 在白天可快速光解產生 NO 和 OH，進一步激化光化學反應，PANs 的生成機制包括了 VOCs、OH 和 NO_2，是主要的有機硝酸鹽，這些物質的產生均和大氣光化學有關，因此，NO_z 是大氣光化學反應的重要指標。

基於上述的理論基礎，本研究對 $PM_{2.5}$ 與 NO_z 濃度的相關性進行分析，圖 3.4 為前述光化學污染案例的綜合結果：顯示 $PM_{2.5}$ 濃度的變化幾乎與 NO_z 一致，這項結果清楚顯示這些污染事件確實是光化學污染的結果，換言之，空氣品質的改善必須經由降低光化學前驅污染物 (VOCs 和 NO_x)來達成。圖 3.5 顯示光化學污染案例中 NO_z 的平均組成，其中氣態 HNO_3 和微粒態的硝酸鹽分別佔 30% 和 48%，顯示在台中的環境條件中，PANs 和其他高氧化態的氮氧化物濃度相對較低，因此 NO_z 的生成實質上是由 HNO_3 的生成反應主導。

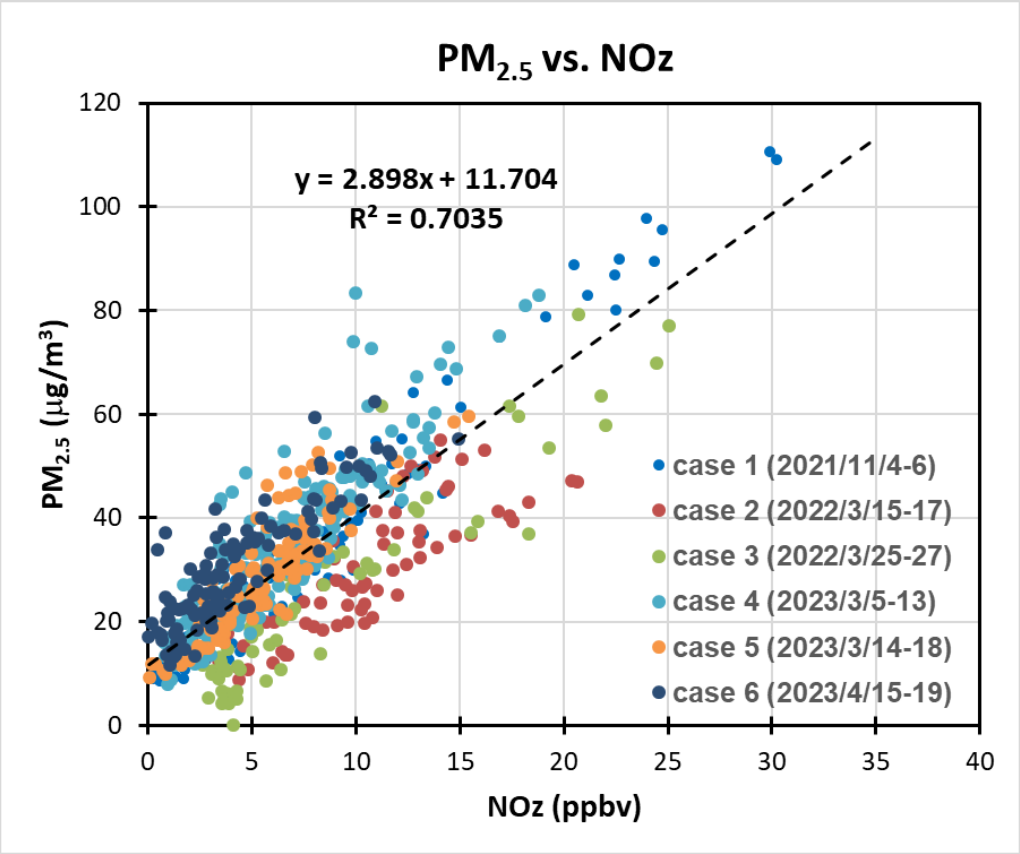

圖 3.4. $PM_{2.5}$ 污染事件期間 $PM_{2.5}$ 總濃度與 NOz 的相關性。圖中虛直線為所有案例資料綜合進行線性迴歸分析的結果。

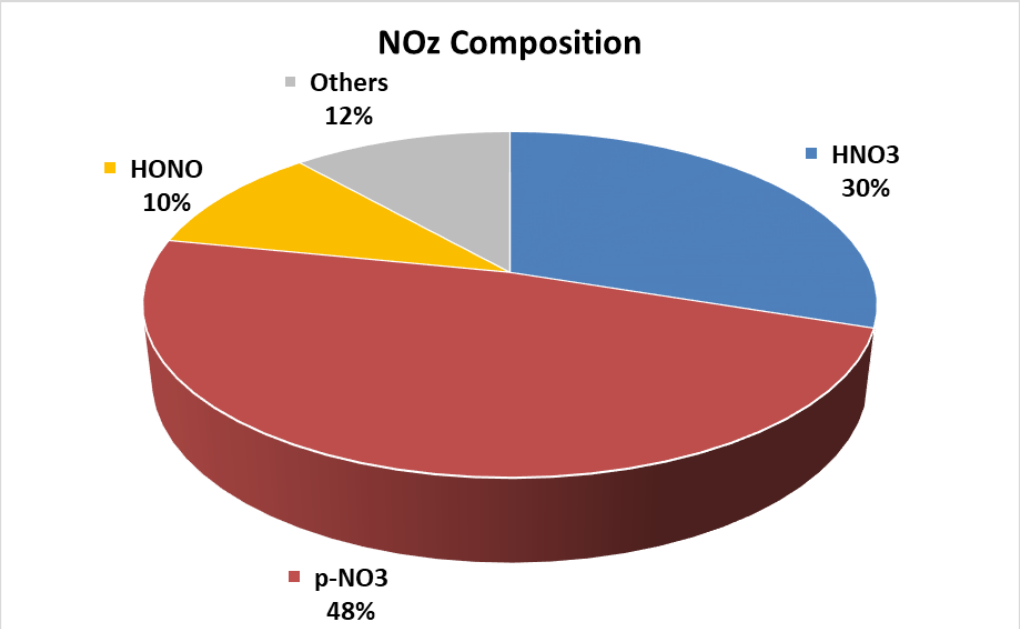

圖 3.5. $PM_{2.5}$ 污染事件期間 NOz 的主要成分比例。圖示資料為圖 3.4 中案例 2-6 的平均結果，案例 1 因部分儀器尚未到位無法分析 HNO_3 及 HONO。

3.2.3 氣膠離子平衡與 $PM_{2.5}$ 濃度之相關性

在前(2.2)節進行中部地區 $PM_{2.5}$ 化學組成調查的分析中，已初步分析銨離子和硝酸與硫酸離子濃度之平衡關係對微粒中硝酸離子濃度的影響，本節將進一步使用氣膠質譜儀的高時間解析資料，分析光化學污染案例期間的離子平衡關係。圖 3.6(a)-(f)分別呈現個案例期間的分析結果。由於在大氣氣膠的組成中，NH_4Cl 是另一和銨離子相關的鹽類，圖 3.6 納入氣膠質譜儀測得之氯離子($[Cl^-]$)濃度，與硫酸和硝酸離子合計主要無機陰離子濃度。雖然相關資料顯示氣膠中銨離子的相對濃度是影響硝酸鹽生成的重要因素，但是本研究迄今尚未能建立空氣中氨氣(NH_3)濃度與微粒中銨離子(NH_4^+)濃度的穩定關聯，因此控制 NH_3 排放能否改善 $PM_{2.5}$ 污染仍需更多的研究。

圖 3.6 呈現與使用濾紙採樣得到的結果(圖 2.7)相似的型態：當氣膠中的陽離子和陰離子當量趨近平衡時，硝酸離子的濃度會急遽地增加，進而將導致前述微粒態硝酸鹽濃度增加並造成高 $PM_{2.5}$ 污染的現象。尤其是在納入氯離子之後，整體的平衡關係更加清晰，顯示氯離子的絕對濃度雖然較低，但在台中地區 $PM_{2.5}$ 的污染過程可能也具有重要的影響。

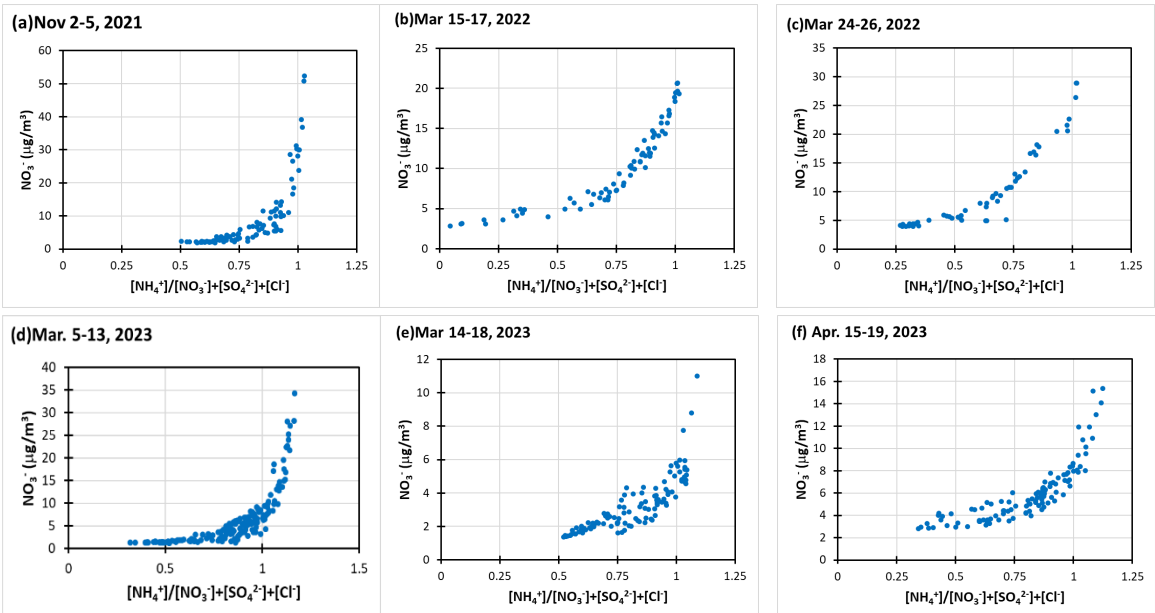

圖 3.6. $PM_{2.5}$ 污染事件期間硝酸離子濃度隨銨離子(NH_4^+)對陰離子(NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-)當量比例變化之趨勢。

第四章　監測結果與建議

4.1 主要發現與推論

1. 2022 年台中市區 $PM_{2.5}$ 年平均和 O_3 1 小時平均值已達國家空氣品質標準，但空污季期間仍會發生持續性的空氣品質劣化現象，導致 $PM_{2.5}$ 日平均值與當日 O_3 最大 8 小時平均值未能符合空氣品質標準，對市民的健康威脅仍需重視。
2. $PM_{2.5}$ 日平均值與當日 O_3 最大 8 小時平均值在空污季期間呈現顯著的正相關，顯示台中市的空氣污染現象主要是由大氣光化學反應造成。
3. 硝酸鹽和衍生性有機氣膠是 $PM_{2.5}$ 濃度增加時最主要的微粒成分，相關之前驅污染物(NO_x 和 VOCs)同時也是 O_3 之前驅物，反映出 $PM_{2.5}$ 與 O_3 污染的共通性。
4. NO_x 之氧化衍生物以 HNO_3 及微粒態硝酸鹽為主，顯示 O_3 和 OH 直接氧化反應是 NO_x 的主要轉化機制。
5. 氣膠中的銨離子與其他陰離子之電荷平衡是影響 HNO_3 進一步轉化為微粒硝酸鹽的關鍵參數。
6. 甲苯(Toluene)和二甲苯(Xylene)是台中地區最主要的臭氧有機前驅物，其次為乙烯(Ethene)和異戊二烯(Isoprene)，除了異戊二烯之外，其他 3 種前驅物均和汽、機車排氣具密切關連。

4.2. 建議事項

1. 台中地區之空氣污染確實為大氣光化學反應的結果，建議主管機關研擬 $PM_{2.5}$ 與 O_3 之綜合防制策略，強化光化學前驅污染物的管制和減量。
2. 銨離子對 $PM_{2.5}$ 污染過程具有顯著之影響，但是相關資料十分匱乏。建議主管機關進行 NH_3 大氣濃度與污染來源調查，協助釐清 NH_3 對 $PM_{2.5}$ 污染的影響。
3. 揮發性有機物(VOCs)中是影響大氣光化學的重要前驅物。建議主管機關對高 O_3 生成潛勢污染物(甲苯、二甲苯、乙烯)進行來源調查，進而研擬有效的減量對策。

4.3. 後續研究重點方向

1. 釐清 O_3 產生機制與可控制因子

臭氧(O_3)的大氣濃度在過去 20 年間一直未能有效降低，不僅已成為造成 AQI 超標的主要污染物，也是大氣化學反應中產生衍生性 $PM_{2.5}$ 的主要氧化劑。本計畫將進一步探究影響台中地區 O_3 濃度變化的關鍵因素，主要的重點將包括：

- 交通污染源排放 VOCs 及 NO_x 之特性調查
- 亞硝酸氣(HONO)的來源與影響
- 揮發性有機物(VOCs) 及氮氧化物(NO_x) 污染綜合減量策略模擬

2. 釐清 $PM_{2.5}$ 產生機制與可控制因子

本期調查資料已清楚顯示衍生型 $PM_{2.5}$ 中有機氣膠和硝酸鹽是台中地區高 $PM_{2.5}$ 污染的關鍵成分，後續將進一步探究影響有機氣膠和硝酸鹽濃度變化的關鍵因素，主要的重點將包括：

- 氨氣(NH_3)參與硝酸鹽微粒生成的物理化學機制及影響程度
- 衍生型有機氣膠的主要前驅污染物及可能來源推估

3. 釐清邊界層動力機制和局地環流對污染物傳輸的影響

氣象條件是影響空氣品質短期變化的關鍵因素，本計畫已開始對台中地區之邊界層結構進行調查研究，後續將進一步釐清熱島效應、海陸風、山谷風等複雜環流對台中地區空氣品質的影響，提供研擬中長期區域空氣品質改善策略之參考。

參考文獻

Carter, W.P.L. (1994). Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. Journal of Air Waste Management Association 44, 881-899.

Chang, C.-C., Wang, J.-L., Liu, S.-C., Lung, S.-C. (2006). Assessment of vehicular and non-vehicular contributions to hydrocarbons using exclusive vehicular indicators. Atmos. Environ., 40, 6349-6361.

Cheung, H. C., Chou, C. C.-K., Chen, M.-J., Huang, W.-R., Huang, S.-H., Tsai, C.-Y., Lee, C. S. L. (2016). Seasonal variations of ultra-fine and submicron aerosols in Taipei, Taiwan: implications for particle formation processes in a subtropical urban area. Atmos. Chem. Phys., 16, 1317-1330.

Chou, C. C.-K., Liu, S. C., Lin, C.-Y., Shiu, C.-J., Chang, K.-H. (2006), The trend of surface ozone in Taipei, Taiwan, and its causes: implications for ozone control strategies. Atmospheric Environment, 40, 3898-3908.

Chou, C. C.-K., Lee, C. T., Cheng, M. T., Yuan, C. S., Chen, S. J., Wu, Y. L., Hsu, W. C., Lung, S. C., Hsu, S. C., Lin, C. Y., Liu, S. C. (2010). Seasonal variations and spatial distribution of carbonaceous aerosols in Taiwan, Atmos. Chem. Phys, 10, 9563–9578.

Chou, C. C.-K.*, Lung, S.C.C., Hsiao, TC., Lee, CT. (2022). Regional and Urban Air Quality in East Asia: Taiwan. In: Akimoto, H., Tanimoto, H. (eds) Handbook of Air Quality and Climate Change. Springer, Singapore.

Guenther, A., Zimmerman, P., Harley, P., Monson, R., Fall, R. (1993). Isoprene and monoterpene emission rate variability: model evaluation and sensitivity analysis. Journal of Geophysical Research 98, 12609-12617.

Seinfeld, J., Pandis, S. (2006). Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change, second ed. John Wiley & Sons, New Jersey, USA.

Shao, M., Czapiewski, K. V., Heiden, A. C., Kobel, K., Komenda, M., Koppmann, R., Wildt, J. (2001). Volatile organic compound emissions from Scots pine: mechanisms and description by algorithms. Journal of Geophysical Research 106 (D17), 20483-20491.

Sharkey, T. D., Yeh, S. (2001). Isoprene emission from plants. Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology 52, 407-436.

Turpin, B. J., Huntzicker, J. J. (1995). Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, Atmos. Environ., 29, 3527–3544, 1995.

Turpin, B. J., Lim, H.-J. (2001). Species contributions to PM2.5 mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. Aerosol Sci. Technol., 35, 602–610.

Wang, J.-L., Chang, C.-C., Lee, K.-Z. (2012). In-line sampling with Gas Chromatography-Mass Spectrometry to monitor ambient volatile organic compounds. Journal of Chromatography A 1248, 161-168.

Wang, J.-L., Chew, C., Chang, C.-Y., Liao, W.-C., Lung, S.-C. C., Chen, W.-N., Lee, P.-J., Lin, P.-H., Chang, C.-C. (2013). Biogenic isoprene in subtropical urban settings and implications for air quality, Atmos. Environ., 79, 369-379.

Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Worsnop, D.R. (2007). Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. Geophys. Res. Lett. 34, 6.

周崇光等 (2022)。111 年度衍生性 $PM_{2.5}$ 污染來源鑑識發展計畫期末報告，行政院環境保護署。

李崇德等 (2022)。111 年度細懸浮微粒($PM_{2.5}$)化學成分監測及分析計畫期末報告，行政院環境保護署。