

酸雨大氣物化過程及簡化雨沖模式

陳淨修* 邱景昆**

一、前 言

酸雨是人類科技高度發展的副產物，是各國追求都市化、工業化而引發之「大地反擊」現象之一。從實際觀測資料顯示，近年來美國五大湖區酸度增加且涵蓋面積日益增廣，致使美國與加拿大間，相互爭論責任問題而引發研究酸雨之動機，同時也引起世人對酸雨問題之普遍關切，咸認為酸雨將成為20世紀之全球環境危機。

臺灣地區現階段，除部份地區使用含硫量2%之燃料油外，大部份地區使用之燃料油，其含硫量皆高達3%以上，而為二氧化硫之主要來源，且各工廠大都無脫硫防治設備，所排放至大氣中的硫化物總量不斷地增加。根據民國68年臺灣大學植物病蟲害研究所進行之調查⁽¹⁾，顯示臺灣已有酸雨問題。再者，臺灣地區，地幅狹小且為島國，其地理特性之複雜，更迥異於美國等大陸性國家，因此，酸雨之形成機制（Mechanism）與美國的情形或有區別，這亦是值得吾人探究之間題。

酸雨問題之另一特性為其分佈廣域化。由於煙囪加高之影響，而使排放之污染物在大氣中經歷之時間久長，輸散之距離可遠達數百公里，而於輸散過程中，經大氣種種複雜之作用轉化成二次污染物，酸雨的產生，即為其中之一例。像這種輸散距離，我們稱之為區域尺度（Regional Scale）以別於一般都市尺度（Urban Scale）之污染，因此，在酸雨之模擬中，除了須考慮大氣之輸送（Transport）、擴散（Diffusion）過程外，更需模擬都市尺度不加考慮的大氣軟化（Transformation）及移除（Removal）過程。

本文旨在說明酸雨形成之原因、過程等特性，俾用以探討建立臺灣地區酸雨模式之可能性，另外引用汪亦同博士所發表之簡化雨沖模式並分析臺灣北部地區永和監測站之酸雨現況，供為有興趣者參考。

二、酸雨之大氣物化過程

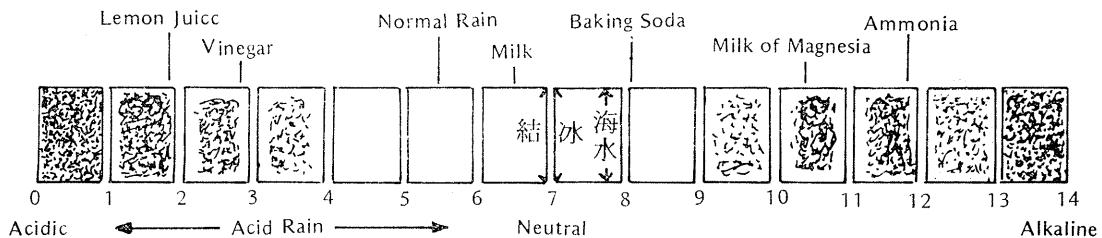
大氣中CO₂之存在，可使降落之雨水，到達地面時之pH值約為5.6，亦即正常的雨水呈弱酸性，故一般皆以雨水之pH值小於5.6如圖1所示，為酸雨之定義⁽²⁾。

一般而言，酸雨之形成是固定排放源及交通工具所排放之硫化物、氮化物與大氣反應，

*行政院衛生署環境保護局技正

**行政院衛生署環境保護局約聘

The pH Scale



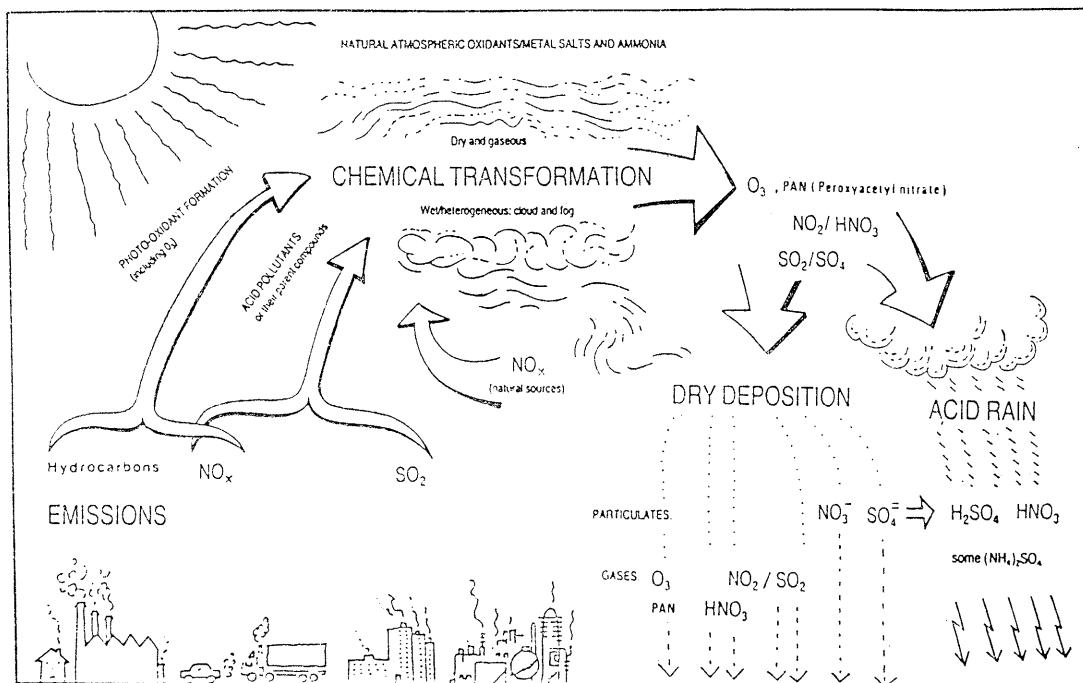
In order to appreciate the effect of acid rain on our environment, an understanding of the pH scale is essential. The scale, used to measure soil or liquid acidity ranges from 0 (maximum acidity) to 14 (alkaline). A value of 7 is neutral.

Because the scale is logarithmic, there is a tenfold difference between one number and the one next to it. Therefore a drop in the pH from 7 to 6 indicates that the acidity is 10 times greater from 7 to 6 is one hundred, times greater, and so on.

The pH of normal rain is 5.6, slightly acidic due to the presence of carbon dioxide in the earth's atmosphere.

圖一

經由化學過程形成硫酸粒子或硝酸粒子，再由雨水之沖洗（乾性沉積或濕性沉積），過程而降至地面如圖2所示。雖然其他化學物質如銨、鹼金屬等之間的不平衡亦能產生酸雨，但以硫化物及氮化物為產生酸雨之最主要原因。這些化學反應過程相當複雜，包括大氣對污染物之輸送、擴散作用以及污染物自身之化學轉化速率與沉降移除過程等，除可決定污染物在大氣



圖二 酸雨與污染物的排放及大氣各種過程之示意圖

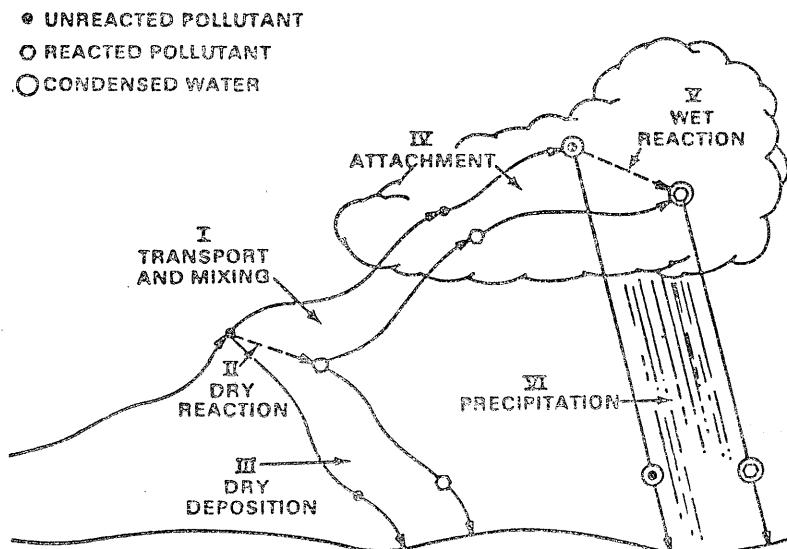
中之「命運」，並能影響地表上受體（Receptor）受污染物危害之程度，詳言之，污染物在大氣中可能經歷下述六個過程，始有機會生成酸雨⁽³⁾。

1. 輸送及混合作用。
2. 均勻氣態（Homogeneous gas phase）之化學反應，稱為乾式反應（Dry reaction）。
3. 均勻液態（Homogeneous aqueous phase）之化學反應，稱為濕式反應（Wet reaction）。
4. 乾性沉積（Dry deposition）。
5. 濕性沉積（Wet deposition）或降雨雨沖（Precipitation scavenging）過程。
6. 吸附（Attachment）作用。

上述每一過程，皆需要反應時間而各反應時間之長短又決定於氣象過程、環境條件、各種化學物質之濃度及源體與受體間之距離。另外，氣態和液態間之異質（Heterogeneous）化學過程亦可能發生於固體表面上，但由於其在酸雨的形成過程中，影響程度遠較同質化學過程為輕，故在模式之處理中，常忽略不計。

1. 輸送及混合

大氣的水平平流（Advection）及混合作用決定污染物的輸送過程，而污染物的輸送對於酸性沉積現象的直接或間接影響有相當密切之關係。所謂直接影響是指污染物在未降落前，其行徑及滯留大氣的時間受大氣輸散、稀釋之影響，例乾性沉積量的多寡時常受風速強弱的影響。輸送過程亦可以許多方式間接影響污染物之沉積，例污染物可被帶進暴風雨中，而於其中發生雨沖現象，亦可在大氣中發生化學變化。各種導致酸雨現象發生之過程及其間之關係如圖 3 所示。



圖三 酸性沉積形成的各種大氣過程

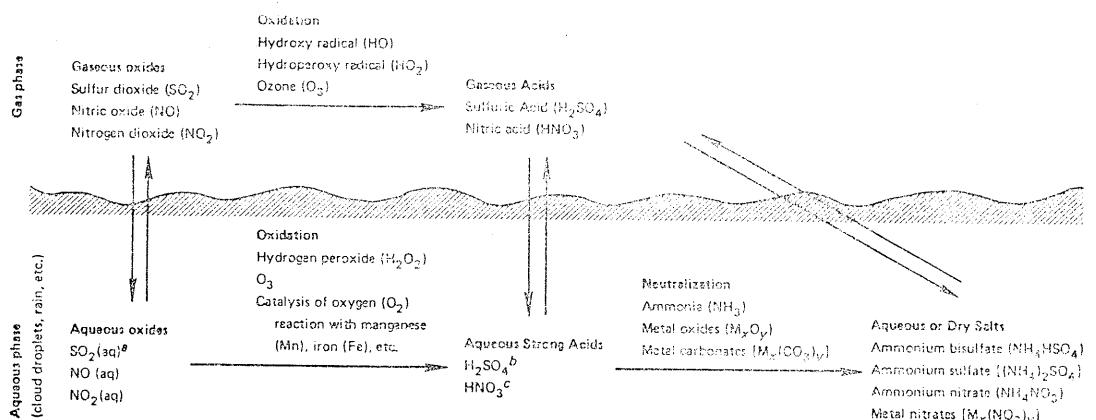
影響大氣輸送及擴散的主要因子為高層風場及大氣穩定度，而高層風場氣流之走向決定於綜觀（Synoptic）尺度之盛行，因此，酸雨之分佈及軌跡濃度亦與各季節之主要氣團有密

切之關係，以臺灣而言，冬天為大陸沒氣團所主宰，吹東北風；夏天為熱帶海洋氣團所控制，吹西南風，二者伴隨之天氣現象及氣流走向皆大異其趣，是否意味着臺灣地區冬夏兩季節，酸雨來源、強度及分佈必然不同，實值得研究。

另外一影響污染物輸送之因子為混合層高度 (Mixing height)，亦即污染物在垂直方向所能擴散之高度。往昔，各國空氣污染控制策略之一，即採高煙囪政策，期使煙囪有效高度超越混合層高度，如此，雖可避免地形下沖之影響並減輕污染源附近之地面濃度污染，但卻增加了污染物在大氣中之停留時間而使酸雨更易發生，故對於高煙囪政策之效益仍值得推敲。

2. 酸雨化學過程

污染物在大氣之輸送過程中間，活潑性污染物如 SO_2 、 NO_x 、 HC 及其氧化物皆可能經過複雜化學反應而轉化成硫化物及氮化物，這些轉化過程相當重要，因為各種不同過程皆可影響主要污染物及反應物之沉積量。這些反應包括發生於氣態及液態之均質過程及發生於粒子或水滴表面之實質過程，前者較為重要，如下所述。圖 4 所示為硫化物及氮化物形或之途徑，其中，氣態及液態反應間之相對重要性決定於氣象狀況如雲之存在，相對濕度、太陽輻射強度及其他污染物質之存在及濃度。



^a $\text{SO}_2(\text{aq})$ reacts to form hydrogen ions (H^+) and bisulfite ions (HSO_3^-).

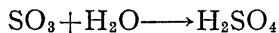
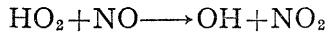
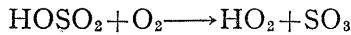
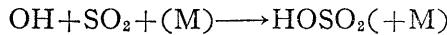
^b Aqueous H_2SO_4 dissociates into hydrogen ions, bisulfite ions (HSO_3^-), and sulfate ions (SO_4^{2-}).

^c Aqueous HNO_3 dissociates into H^+ and nitrate ions (NO_3^-).

圖四 硫化物及氮化物形成之途徑

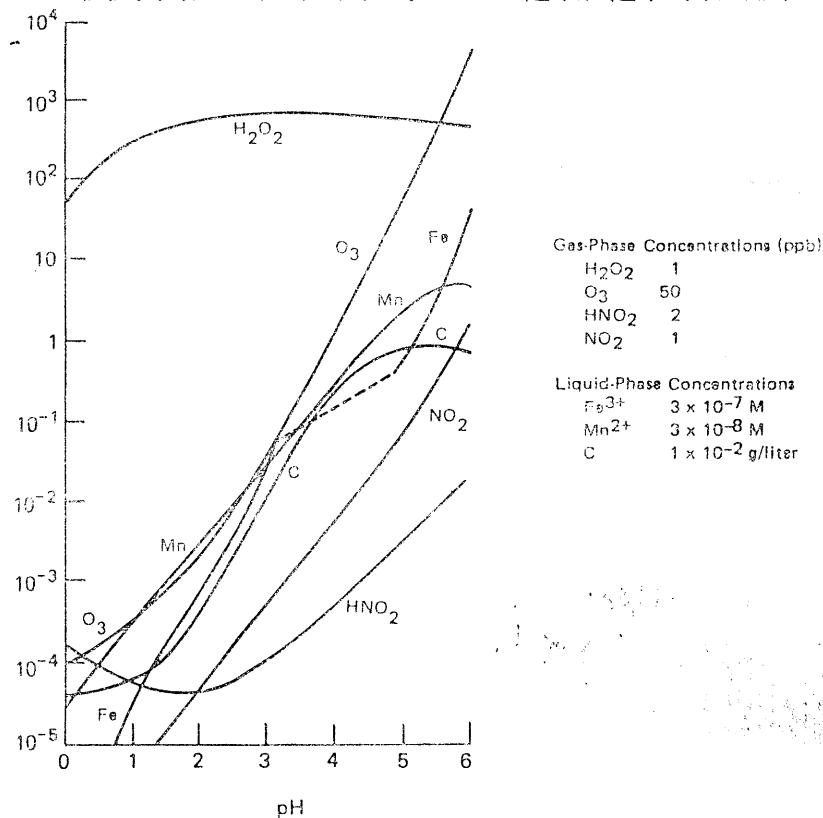
- 均質氣態反應 (Homogeneous Gas-Phase Reactions) 據觀測， SO_2 及 NO_x 在大氣中轉化成均質氣態反應物的轉化速率約為每小時 20 至 30 百分比，但在沒有催化劑之情況下，僅靠氧分子之直接氧化，並不能使 SO_2 或 NO_2 之氧化，達到此等速率，因此，必有其他化學過程使 SO_2 、 NO 、 NO_2 之氧化加快，產生 H_2SO_4 。依據目前的了解，低層大氣裏大部份的氣態化學過程皆伴隨高活潑中間物的產生如活潑之原子、分子及自由根等，其中最為重要的氣態氧化中間物為氫氧根 Hydroxy radical)

，氫氧根在對流層裏，可經由許多反應而生成，主要過程為 NO_2 吸收陽光而分解產生氧原子，再和氧分子作用形成 O_3 ， O_3 經由陽光之照射產生激發之氧原子，再和水作用即生成 OH ，至目前為止， OH 和 SO_2 作用被認為產生 H_2SO_4 之最主要反應機制，其化學過程如下：



因此，硫酸、硝酸形成之速率決定於 OH 之濃度，且日落後，由於 OH 之迅速減少， H_2SO_4 之形成速率立即減少。

- b. 均質液態反應 (Homogeneous Aqueous-Phase Reactions) SO_2 在水中之氧化速率相當快速，每小時約為 100%，較在氣態中 SO_2 之氧化速率快很多。 SO_2 溶解於水中，隨即氧化生成多種化學物如 $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Hydrate)、 HSO_3^- (Bisulfite)、 SO_3^{2-} (Sulfite) 及 H^+ (Hydrogen ion) 等，這些硫化物溶解質的整體濃度，我們以 S(IV) 表示，則 S(IV) 在水中迅即和氣態 SO_2 之濃度維持平衡之關係，因此， S(IV) 在水滴中為 pH 值及環境中 SO_2 氣體濃度的函數，亦即 S(IV) 和 $\text{SO}_2(\text{g})$ 之濃度成正比，且隨 pH 值的增加而增加。在各種化學物質當中， H_2O_2 及 O_3 已被證實對於 S(IV) 氧化成 H_2SO_4 之氧化速率為最具影響力。圖 5 所示



圖五 SO_2 (5 PPb) 之液化氧化速率與各種不同化學物質濃度間之關係

爲 SO_2 的氧化速率與各種不同化學物質濃度間之關係，由圖中可知，pH 值小於約 5.5 時，以 H_2O_2 對 SO_2 的氧化速率最快，大於 5.5 時，則以 O_3 為最具影響力。但氣懸膠 (Aerosol) 水滴及雲雨中的水滴，其 pH 值一般皆小於 5，故 H_2O_2 被認爲是硫酸形成的液態化學過程中，最具影響力之氧化物。至於對流層中， H_2O_2 之主要來源爲 HO_2 ，當 HO_2 與氯化物、乙醛 (CH_3CHO) 及其他化學物質反應時，即可生成 H_2O_2 ，其間過程亦其爲複雜，但在強烈之日光照射下或在低 NO_x 濃度及高 CO 、乙醛濃度下，對於 H_2O_2 之生成最爲有利。

目前對於 H_2SO_4 形成的各種不同化學過程的研究已有較多的文獻論及，但相對而言，對於硝酸在雲雨中或降水中的液態化學過程的了解，則顯屬有限，從理論及實驗當中，僅知 N_2O_5 可能是雨沖過程中，形成硝酸之一重要機制，至於其他物質之重要性，則仍待探討。最近幾年，液態化學在酸性沉積的發展上所扮演的角色，已經引起廣泛之注意，雖然無論是現場或實驗的結果，皆顯示氣態 SO_2 之氧化速率限低，但均勻液態與均勻氣態化學過程的相對重要性，則依氣象條件如雲量之多寡、相對濕度、輻射量的強度以及各種不同污染物之存在及濃度的不同而不同，且液態化學過程所需之污染物濃度亦決定於氣態過程之化學反應，故液態或氣態化學過程對於酸雨之形成，皆有舉足輕重之關係。

3. 酸雨沉積過程

a. 乾性沉積

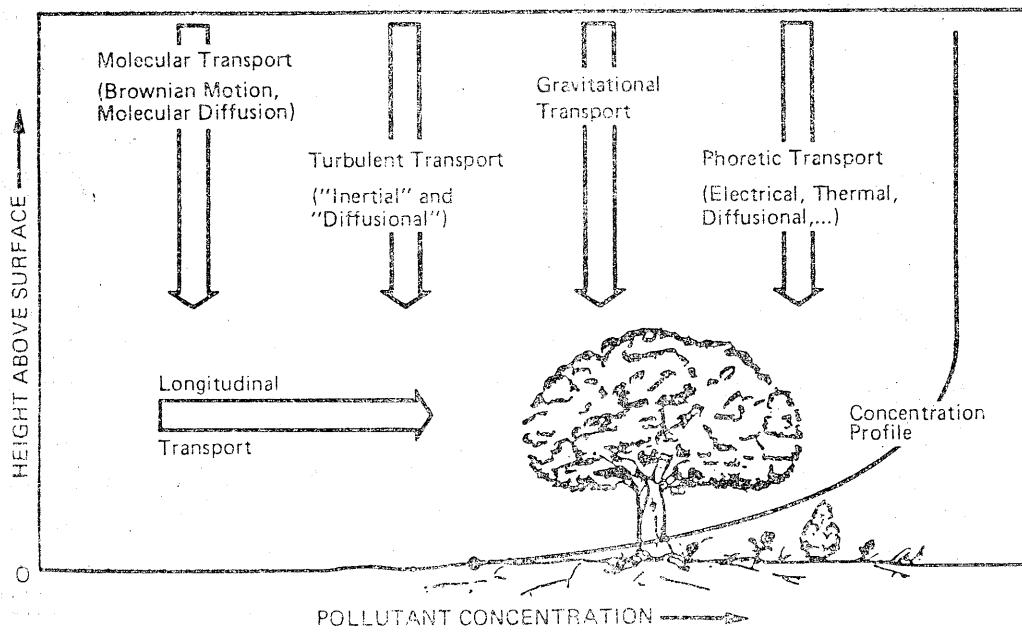
乾性沉積這個用語是用來描述各種污染物氣體及氣懸膠粒子降落至地表（包括地面上之生物、非生物）的各種不同過程。這些過程決定於污染物濃度、地表附近小尺度氣象特性及接受地表的特性。

由於下列的理由，致使乾性沉積的了解仍存在着許多的不確定。其一爲乾性沉積速率之測定相當困難，因此可供研究之資料相當稀少，一般皆以簡單之型式表示於模式中。其二爲乾性沉積物理過程相當複雜如圖 6 所示爲乾性沉積之四種方式，在何種狀況、何種方式爲最主要之乾性沉積過程，不得而知。其三爲污染物質降落之接觸面，性質迥異，僅以簡單之邊界條件 (Boundary condition) 處理，將伴隨產生很多的不確定。正因爲上述種種之不確定，故可能導致區域酸雨模式，不可避免的誤差。

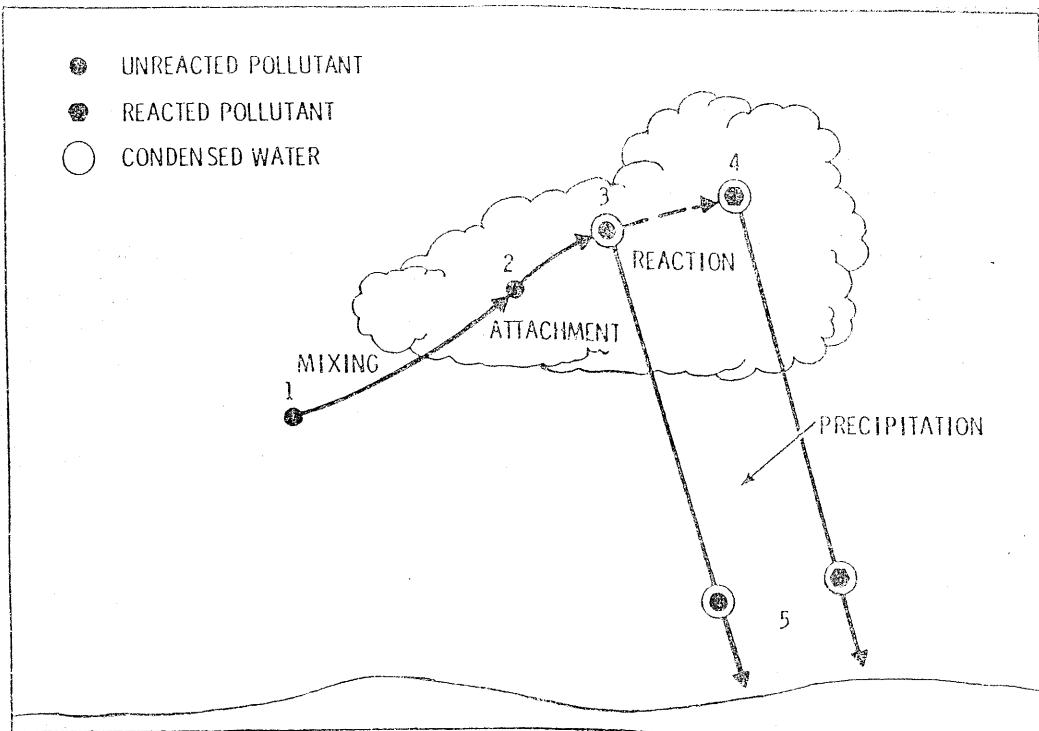
b. 濕性沉積

所謂濕性沉積是指所有的氣態污染物或粒子性污染物件隨着降水過程如雨、雪、霧等而降落至地表，其中污染物爲雨水所吸附而沖刷至地面的過程稱爲雨沖過程，該過程包括下列四個步驟如圖 7 所示，即

- 1—2 污染物與大氣中之水汽如雨、雲、雪等必須先交互混合 (Intermix)。
- 2—3 污染物必須吸附在濃縮之水分子上。
- 3—4 污染物在液態中可能發生物理或化學變化。
- 3—5 或 4—5 帶有污染物之水分子必須藉降雨過程而至地表。



圖六 乾性沉積形成的四種方式

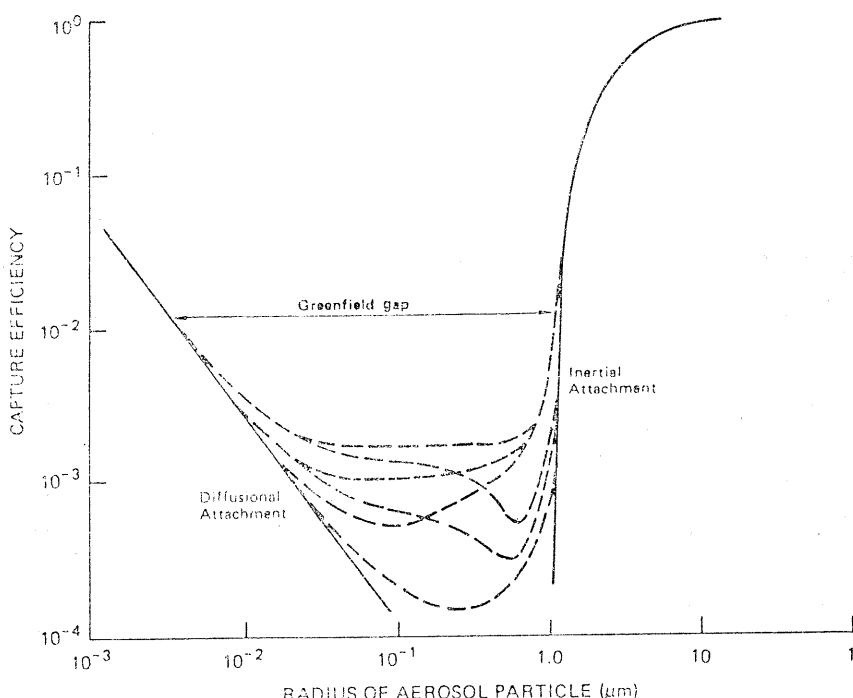


圖七 雨冲過程之四個步驟示意圖

故濕性沉積包含水滴吸附污染物、液態化學及降雨等三種過程。因此，降雨量多之處，濕性沉積必較乾性沉積顯得重要。

4. 吸附 (Attachment) 作用

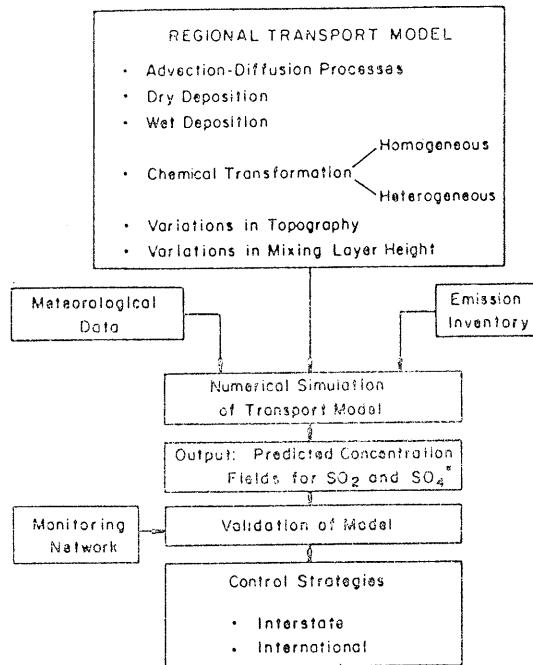
大氣中水蒸氣，凝結成雲時或成霧之過程中，皆需污染物粒子作為凝結核，始能發展而這汚染物粒子吸附於水滴中的物理過程即所謂之吸附過程，一般可分為擴散吸附 (Diffusional attachment) 及惰性 (Inertial) 吸附二種，前者為水滴經過污染層時，由於氣態污染物分子在水滴界面之擴散移動而為水滴所吸收，粒徑小於 $0.1\mu\text{m}$ 的氣懸膠粒子較易以此種過程被水滴吸收。後者則指粒徑大於 $5\mu\text{m}$ 的氣懸膠易與下降之大雨滴 (Hydrometeor) 發生碰撞而被補獲，補獲之多寡視氣懸膠粒子及雨滴之體積而定。介於 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 間之氣懸膠粒子，則以其他過程如亂流碰撞 (Turbulent collision)、亂流沉積、電力吸收 (Electrical attraction) 等而為水滴所吸附。圖 8 所示即為上述各吸附過程的補獲效率和氣懸膠粒徑大小之關係。



圖八 雨滴半徑 0.31mm 的吸附效率與氣膠粒徑大小之關係圖

三、簡化酸雨雨沖模式之建立

依上節所述可知，污染物質在大氣中之長期變化，其中間過程非常複雜，涉及之因子相當繁多，故欲建立一個包括輸散、乾性沉積、濕性沉積、吸附作用等化學過程之酸雨模式非常困難。圖 9 所示為建立酸雨模式所應考慮進行之三個流程，其一為建立氣象因子預測模式，尤其是三維風場 (Windfield) 之模擬，影響模式之準確性甚巨。由於氣象測站之有限，目前皆以統計方法內插求取每網格 (Grid) 區之風場，再以滿足連續 (Continuity) 方程式加以修正。其二為建立 SO_2 、 NO_2 和其他污染物之間的化學反應預測模式。依 Kocmond

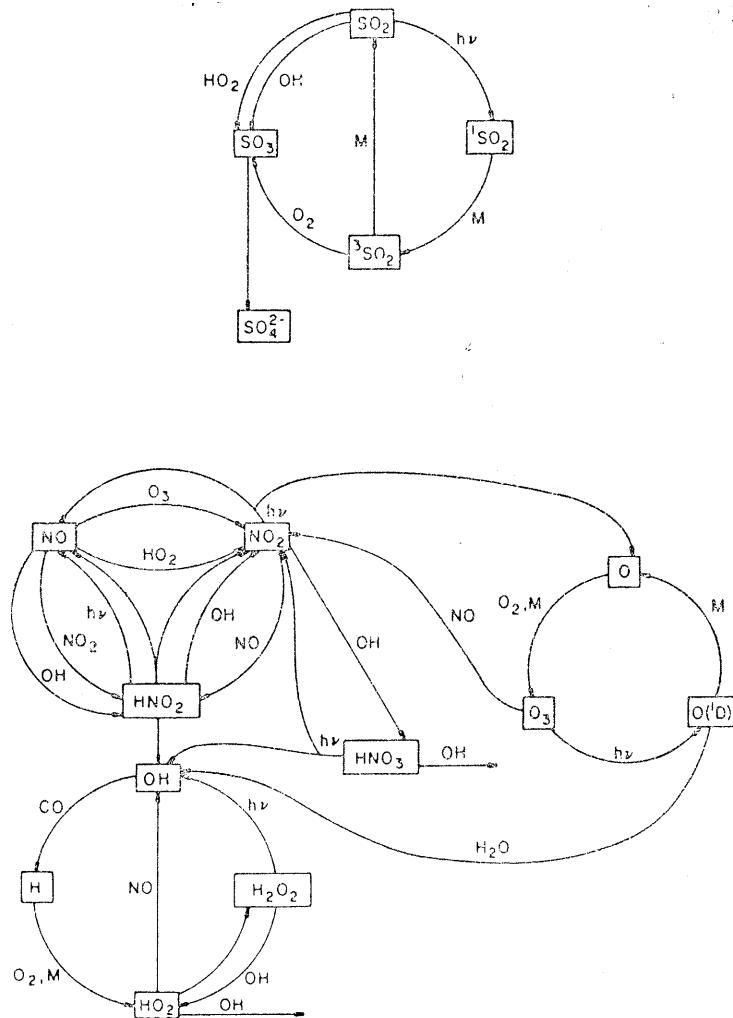


圖九 酸雨區域模式建立之流程圖

& Yang (1976) ⁽⁴⁾及Bradstreet (1973) ⁽⁵⁾之研究結果，關於 SO_2 同質氣態化學反應式較為重要者列如表 1 所示，並繪之如圖10所示，此外還有 SO_2 同質液化化學反應式亦皆涉及

Reaction	Rate constant*	Reaction	Rate constant*
$\text{O}_3 + \text{hv} \rightarrow \text{O}^{\cdot}(\text{D}) + \text{O}_2^{\cdot}$	$1.01 \times 10^{-2} \exp(-A/\cos\theta), A = 3.2 - \sqrt{4.173 - 0.64(z/10,000 - 2.0)^2}$	$\text{CQ} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	4.41×10^2
$\text{O}^{\cdot}(\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	7.35×10^5	$2\text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.00×10^{-1}
$\text{O}^{\cdot}(\text{D}) + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{M}$	$8.40 \times 10^4 \exp(107/T)$	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_2$	2.00×10^{-6}
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$3.01 \times 10^{-6} \exp(510/T)$	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	6.35×10^{-4}
$\text{SO}_2 + \text{hv} \rightarrow \text{SO}_2$	$1.00 \times 10^{-2} \cos\theta$	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3.00×10^5
$\text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{M}$	2.00×10^4	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$3.09 \times 10^8 \exp(-1450/T)$
$\text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{M}$	2.00×10^2	$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$	1.50×10^4
$\text{SO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HSO}_3$	1.00×10^3	$\text{OH} + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.00×10^4
$\text{SO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{SO}_3$	1.2	$\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}$	1.50×10^8
$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$6.45 \times 10^5 \exp(-1200/T)$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{hv} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$(5.74 \times 10^{-4} + 1.88 \times 10^{-7}z - 1.5 \times 10^{-11}z^2) \cos\theta$
$\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}_2$	3.00×10^8	$\text{HNO}_3 + \text{hv} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$(5.93 \times 10^{-5} + 2.26 \times 10^{-8}z - 1.70 \times 10^{-12}z^2) \cos\theta$
$\text{HNO}_2 + \text{hv} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$1.65 \times 10^{-1} + 4.95 \times 10^{-5}z - 4.50 \times 10^{-9}z^2 \cos\theta$	$\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2.30×10^2
$\text{NO}_2 + \text{hv} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	$B \exp(-A/\cos\theta), A = 1.2 - \sqrt{1.25 - 0.16(z/10,000 - 2.15)^2}, B = 60[-0.122 + \sqrt{0.02102 - 16 \times 10^{-3}(z/10,000 - 1.15)^2}]$	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1.79 \times 10^4 \exp(-750/T)$

* Units for the rate constants are in ppm and min; z is the altitude in meters; T is the temperature in K; and θ is the solar zenith angle.



圖十 SO_2 同質消盤化學反應式之相互關係示意圖

許多化學反應式，故這些過程如何作簡化而不影響污染物之定量預測亦為模式建立時所必須謹慎分析考量之問題。其三為必須建立全國酸雨監測網，針對雨水之化學性質、物理性質及 pH 值作採樣分析，以了解酸雨現況並用以較驗酸雨模式之準確性。

透過上述三個步驟，酸雨模式之模擬始能完整用以預測每網格點上硫化物、氮化物及 OH 、 H_2O_2 、 H_2O_2 、 O_3 、 HNO_3 等之逐時濃度。但其所需資料之龐大及參數數多，非一個機構所能為也。

在臺灣，酸雨模式的建立，更屬不易，因臺灣全區之地形複雜，尤其是中央山脈的高度更使三維風場之模擬不易準確。再者，臺灣為一島嶼，其多雨氣候不同於美國大陸型氣候，酸雨形成之機制亦殊有不同。汪亦同博士的研究⁽⁶⁾，認為臺灣酸雨的形成機制，可能為雲下雨沖過程，其原因為：

1. 國內煙流輸送距離較短，約為數十公里。

2. 國內煙流含 SO_2 濃度較高。
3. 國內背景 SO_2 及 NO_x 濃度較高。
4. 國內有些地區降雨量較高。

他並提出一非常簡單的模式用以定性模擬雨水之 pH 值及其與 H_2O_2 濃度之關係等，下述即為該模式之內容：

產生酸雨的機制，雖已如第二節所述，無論是均質氣態反應過程或均質液態反應過程，皆具有相當之重要性。但以國內雨量偏高之趨向而言，形成酸雨的重要機制應為 SO_2 之液化過程，尤其是 H_2O_2 在降雨前的空氣中濃度更是引發酸雨產生之最主要前導因子（Precursor）。因此，簡化之雲下（Subcloud）雨沖化學模式系統即以 $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 為主要系統，其基本之反應式如表 2 所示，由表中可知，其間化學平衡式如下：⁽⁷⁾

表 2 簡化之雲下雨沖化學模式系統 $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$

$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
$\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_3^-$
$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_3^{2-}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^-$	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

$$\frac{d[\text{SO}_4^{2-}]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2][\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}] \quad (1)$$

在 25°C 時， k 值為 $8.3 \times 10^5 \text{ l mole}^{-1}\text{s}^{-1}$

除了 SO_2 之液化過程外，另一影響酸雨沉積之重要物理過程為擴散吸附作用，其間 SO_2 氣態濃度及 SO_2 液態濃度可以下式表之：⁽⁸⁾

$$\frac{d[\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]}{dz} = \frac{3}{R U_z} ([\text{SO}_2]_{\text{g}} - H_s [\text{SO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]) \quad (2)$$

$$kg = \frac{D_s}{R} [1 + 0.3 (\frac{2 R U_z}{\nu})^{1/2} (\nu / D_s)^{1/3}]$$

式中 $3/R$ 為雨滴之表面面積與體積之比

H_s 為亨利 (Henry) 常數 ($= 0.332$)

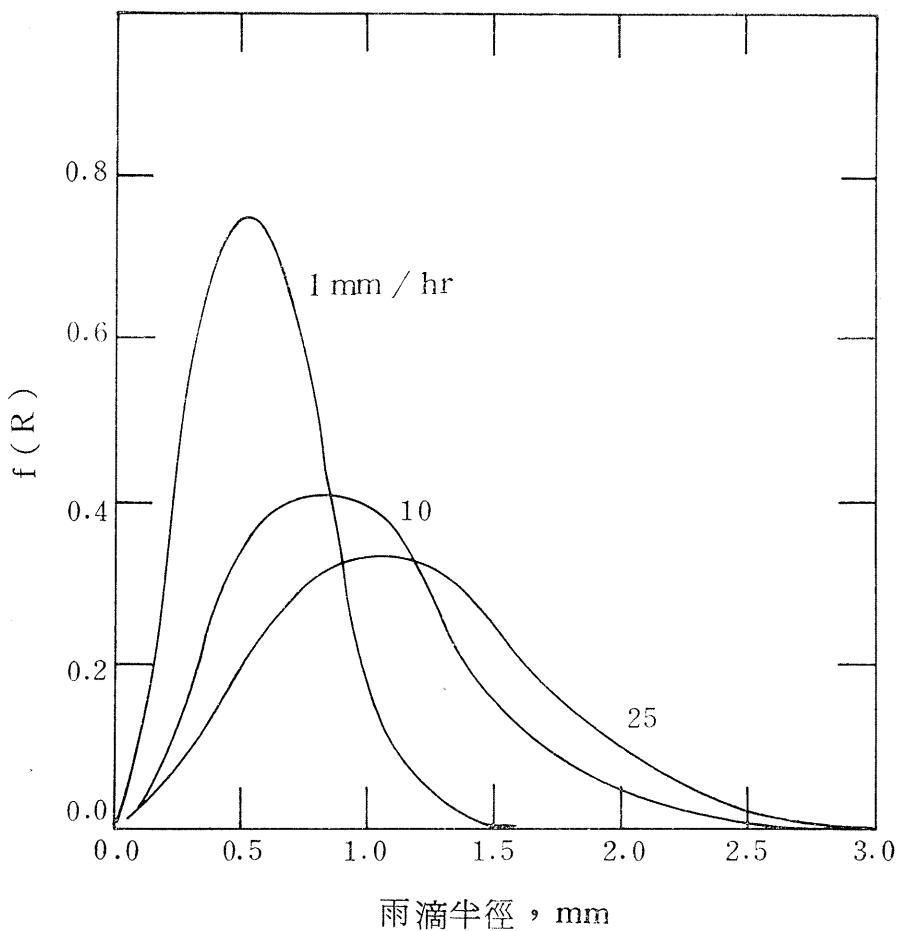
R 為雨滴半徑

D_s 為 SO_2 擴散係數，假設為 0.136

U_z 為雨滴降落速度，與雨滴半徑很有關係

ν 為空氣之動力粘性係數，約為 0.133

由式(1)及式(2)可知雨滴半徑、氣態 SO_2 之濃度及 H_2O_2 之濃度為三個最主要參數，輸入模式，即可求得雨水之 pH 值。圖 11 為雨滴半徑分佈和降雨率之關係⁽⁹⁾，雨量愈大，雨滴半徑

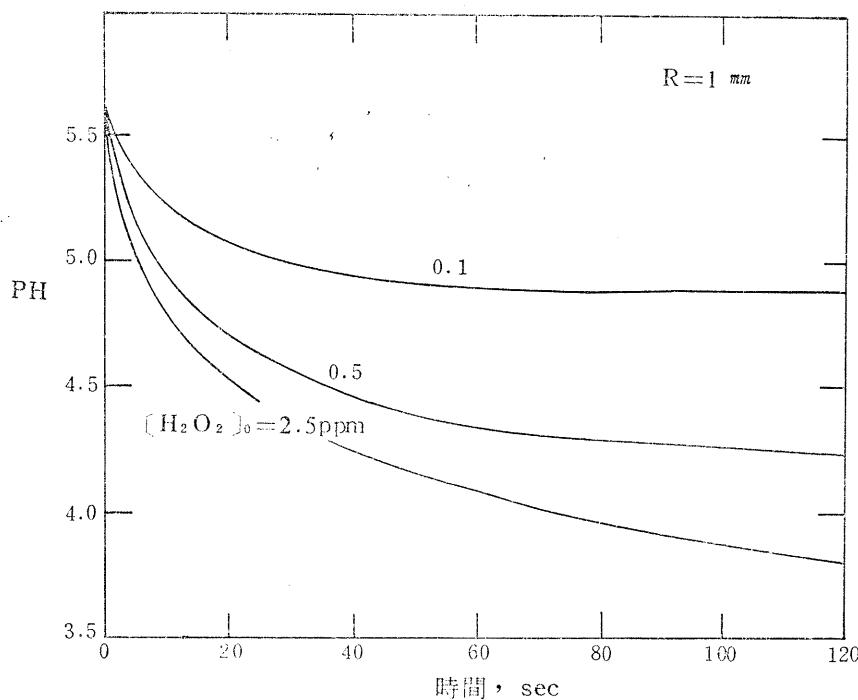


圖十一 雨滴半徑與降雨率之關係

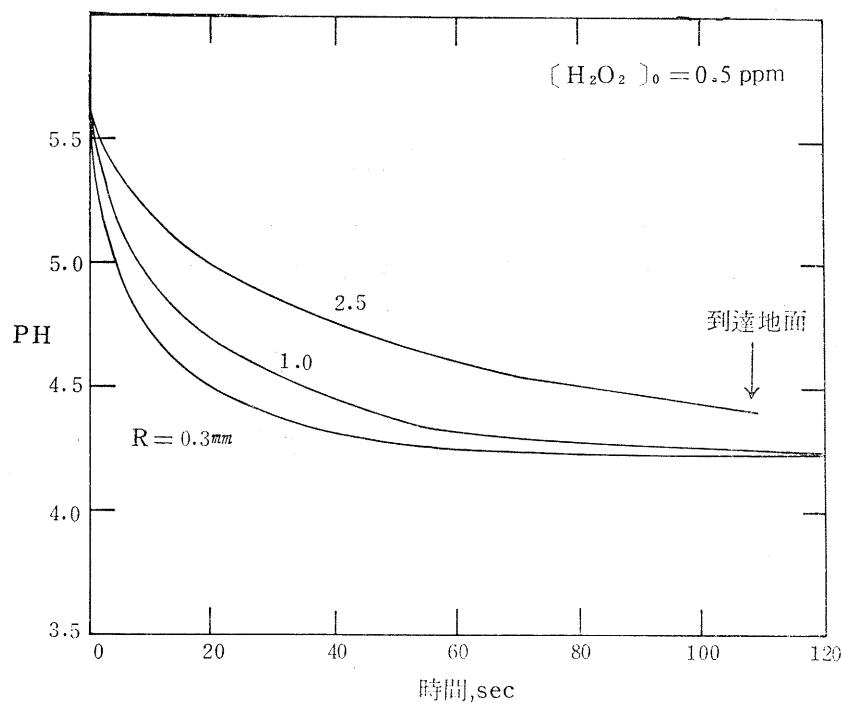
愈大，以每小時降雨量 1mm 而言，雨量半徑約為 0.5mm，若每小時降雨量約為 25mm，則雨量半徑可能為 1.1mm。現假設混合層高度為 1,000 公尺，雨滴半徑為 1mm，空氣中 H_2O_2 之濃度為 0.5ppm，氣態 SO_2 之濃度為 40ppb（包括背景濃度），輸入該模式中，即得 pH 值為 4.2，改變 SO_2 之濃度，結果如表 3 所示。而衛生署環保局設置在永和監測

表 3 簡化雨沖模式模擬之 pH 值

SO_2 濃度, ppb	地面雨水pH值
40	4.2
10	4.5
2	5.0



圖十二 H_2O_2 濃度與雨水之 PH 值與降落時間



圖十三 雨滴半徑雨水 PH 值及降落時間之關係模擬圖

站測得之 SO_2 逐時濃度約為 40ppb，可見該站之地面雨水 pH 值約為 4.2。圖12所示為假設雨滴半徑 1mm， H_2O_2 之濃度分別為 0.1、0.5及2.5ppm 輸入模式模擬結果，從圖中可知 H_2O_2 濃度值愈大，降至地表之雨水 pH 值愈低。可見 H_2O_2 之濃度影響雨水降至地表之 pH 值相當明顯，故對於臺灣目前大氣中 H_2O_2 之濃度現況及測定實為一重要工作。圖13為假設 H_2O_2 濃度為 0.5ppm，而只改變雨滴半徑，模擬結果：雨滴愈小，雨滴降至地表之 pH 值愈低，以 R 為 0.3mm 而言，pH 值從未進入混合層前的 5.6 至着地後的 4.25，且從圖中可知雨滴之 pH 值在 2 分鐘內即達酸度飽合，時間愈久，pH 值亦不再降低。

四、臺灣北部地區永和監測站酸雨現況分析

行政院衛生署環境保護局為了解臺灣北部區域酸性沉降之現況，於民國74年4月在永和空氣品質監測站旁，設置一酸雨自動監測分析計，運轉至現在，已有一年之資料。該套設備可連續自動記錄降雨量、pH 值、導電度 (Conductivity) 及雨水溫度，並且可同時收集 5 瓶雨水之樣本，其容量各為 100c.c.，攜回實驗室進行雨水化學組成成份分析。本文僅針對雨水之 pH 值及降雨量兩項資料進行初步分析，結果如下：

表 4 (a~c) 所示為該站雨水資料之整理，並依中央氣象局之資料，同時標上當時降雨之型態。從表中可知三點結果，茲敘述如下：

1. 雨水之 pH 值隨季節之不同，呈明顯之變化，亦即雨水之 pH 值與天氣降雨型態有相當密切之關係。

民國74年5月28日為中央氣象局宣佈之入梅日期，而6月20日為出梅日期。這期間之降雨，皆導因於北方（高緯度）的大陸冷高壓及南方（低緯度）的副熱帶高壓，兩大氣團的相持不下，而使梅雨鋒滯留於臺灣之上空，引發所謂之梅雨。從表 4 (a) 中可知，其雨水酸度平均約為 4.9（由於資料有限，仍待確定）。自7月始至8月底為止，臺灣地區為副熱帶高壓氣團所主宰，時序進入典型之夏天氣候，此時，由於西南氣流旺盛，午後（雷）陣雨相當頻繁，7月7日至7月24日的6次降雨，皆屬此型態，其酸度平均約為 4.0，顯示7月的午後（雷）陣雨，雨水的酸度相當酸，值得吾人特加注意。其原因可能為該月正值太陽日照強烈而導致酸雨前導因子濃度驟增，或為其他原因，有待進一步的研究探討。至於酸雨中污染物的來源則耐人尋味。另外，8月9日、14日之午後陣雨，其酸度平均約為 4.2，9月1日、2日及21日之午後陣雨，其酸度平均約為 4.0，在在顯示雨水之 pH 值與夏季的太陽強烈輻射、高溫及風向等有關。同時，由表中可知，7、8、9、10等四個月，先後有傑夫、尼爾森、衛奧、白蘭黛及費依等五個颱風入侵（或過境）臺灣而導致大量降雨，其型態可分為颱風侵襲時之降雨及離境後引發西南氣流之降雨，前者大都為連續性降雨，如7月29日、30日，8月22日、23日，9月16日、17日及10月21日、22日、27日等，其雨水之 pH 值平均約為 4.7，後者如8月24日、25日、26日，其雨水之 pH 值平均約為 4.3，顯示連續性之颱風降雨，其酸度較颱風引發之西南氣流短暫陣雨為小。

當時序進入10月之後，大陸冷高壓開始轉強而太平洋副熱帶高壓已漸減弱中，此時，鋒面系統逐漸南下，影響臺灣，每當鋒面南下，必帶來程度不等之降雨。由表 4 可知，其逐月平均酸度分別為9月4.6，10月4.9，11月5.0，12月5.0，1月5.8，2月6.2，3月

表4 (a~c) 永和酸雨監測站資料之整理表

a.

年	月	日	降 雨 時 刻	pH 平均值	降 時 雨 數 (hr)	降雨型態	平均雨量 (mm/hr)	pH 平均值	
74	5	1	15~17, 20~23	4.8	7	鋒面雨	0.1	4.1	
	5	2	01~03, 10~11, 16	4.9	6	鋒面雨	0.1		
	5	4	14~15, 17~20	3.8	6	鋒面雨	2.2		
	5	26	13~17	3.7	5	鋒面雨	7.8		
	5	27	01~03, 05~07	4.4	6	鋒面雨	0.2		
	5	28	08~24	4.7	25	梅雨	3.8		
	5	29	01~08						
	6	5	06~07, 09, 24	5.2	4	梅雨	0.2	4.9	
	6	6	01~02, 04, 09~10	5.1	5	梅雨	0.2		
	6	7	10~11, 13~23	4.8	13	梅雨	2.9		
儀 器 檢 修 中									
7	7	19, 21~23	4.3	4	午後陣雨	0.9	4.0	4.0	
	7	8	17~19	4.2	3	午後陣雨	0.4		
	7	8	16~20	4.0	5	午後陣雨	4.9		
	7	22	13~16	4.0	4	午後陣雨	0.7		
	7	23	13~19	3.7	7	午後陣雨	1.6		
	7	24	14~16	4.0	3	午後陣雨	18.3		
	7	29	08~24	4.2	2	颱風雨 (傑夫)	6.0		
8	7	30	01~03						
	8	9	13~14, 17~19	4.7	5	午後陣雨	1.3	4.2	
	8	14	14~19	4.0	6	午後陣雨	5.7		
	8	22	06~24	5.5	43	颱風雨 (尼爾森)	4.8		
	8	23	01~24						
8	8	24	15~20	4.1	6	颱風陣雨	3.2	4.3	
	8	25	12~13, 16, 19~24	4.3	9	颱風陣雨	1.7		
	8	26	01, 04~05, 07~08, 21~22	4.5	7	颱風陣雨	0.4		

註：表中 pH 平均值係將每一時刻之 pH 值換成氫離子濃度 $[H^+]$ ，予以平均再以 $pH = \log \frac{1}{[H^+]}$ 計算而得。

b.

年	月	日	降 雨 時 刻	pH 平均值	降時 (hr)	雨數	降雨型態	平均雨量 (mm/hr)	pH 平均值
74	9	1	13~16, 20~23	4.3	8	午後陣雨	2.1		
	9	2	15~18	3.8	4	午後陣雨	11.6		
	9	4	01~03, 05~07	5.0	6	陣 雨	0.2		
	9	5	12~14, 18, 21~22	5.3	6	陣 雨	0.2		
	9	16	07~08, 11~12, 15~24	4.8	27	颱風雨 (衛 奥)	3.6		
	9	17	01~13						
	9	21	13~17	4.1	5	午後陣雨	3.2		
	9	24	13, 15~24						
	9	25	01~09	4.5	20	鋒面雨	6.6		
	9	25	17~24						
	9	26	01~10	4.8	18	鋒面雨	6.9		
	9	26	18~24	5.2	7	鋒面雨	1.4		
	9	28	13~15, 17~24						
	9	29	01~07	4.4	18	鋒面雨	2.7		
	10	3	12~24						
	10	4	01~18	5.3	31	颱風雨 (白蘭黛)	2.5		
	10	21	03~06, 09, 20~24						
	10	22	01~16	4.9	26	鋒面雨	1.1		
	10	23	18~24	5.0	7	鋒面雨	0.2		
	10	27	15~17	5.3	3	颱風雨 (費 依)	0.3		
	11	4	02~03	5.2	2	鋒面雨	0.2		
	11	9	04~09, 17~20	4.7	10	鋒面雨	0.3		
	11	11	02~07	6.1	6	鋒面雨	0.4		
	11	11	19~24						
	11	12	01~13	4.7	19	鋒面雨	1.0		
	11	12	24						
	11	13	01~07	4.6	8	鋒面雨	1.0		
	11	14	01~07	4.9	7	鋒面雨	0.7		
	11	16	07~13	5.4	7	鋒面雨	0.3		
	11	24	01~09	6.0	9	鋒面雨	1.6		
	11	29	23~24						
	11	30	01~08	5.1	10	鋒面雨	1.9		

c.

年	月	日	降 雨 時 刻	pH 平均值	降時 (hr)	雨數	降雨型態	平均雨量 (mm/hr)	pH 平均值
74	12	5	04~05	6.1	2	鋒面雨	0.2	—	5.0
	12	7	12~24	4.7	13	鋒面雨	0.7	—	
	12	19	18~22, 24	5.0	6	鋒面雨	0.9	—	
	12	22	09~13	5.6	5	鋒面雨	0.2	—	
	12	27	09~14, 17~22	6.0	12	鋒面雨	0.2	—	
	12	30	24	—	—	—	—	—	
	12	31	01~24	4.6	46	鋒面雨	2.3	—	
	1	1	01~21	—	—	—	—	—	
	1	23	03	6.0	1	鋒面雨	0.1	—	
	1	25	18~24	5.7	7	鋒面雨	0.5	—	
75	1	26	17~20	5.6	4	鋒面雨	1.1	—	5.8
	1	27	01~05	5.8	5	鋒面雨	0.2	—	
	1	31	01~02, 04~05	6.1	4	鋒面雨	0.3	—	
	2	7	04~05, 17~23	6.3	7	鋒面雨	0.7	—	
	2	10	03~05, 13~14	6.3	5	鋒面雨	1.0	—	
	2	14	22~24	6.0	16	鋒面雨	1.6	—	
	2	15	01~05, 09~12, 15~18	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	—	
故 障 檢 修 中									
76	3	18	16~24	4.2	14	鋒面雨	4.2	—	4.2
	3	19	01~05	—	—	—	—	—	
	3	20	04~08	4.7	5	鋒面雨	2.4	—	
	3	24	17~18	4.7	2	鋒面雨	0.3	—	
	3	28	03~07, 10~11, 13~21	3.9	16	鋒面雨	3.0	—	
	3	30	16~24	4.0	9	鋒面雨	2.4	—	
	3	31	06~07	4.2	2	鋒面雨	0.4	—	
	4	10	16~17	4.6	2	鋒面雨	3.9	—	
	4	11	10~12	4.3	3	鋒面雨	1.2	—	
	4	15	09~12	4.4	4	鋒面雨	7.8	—	
77	4	19	20~22	4.7	3	鋒面雨	1.3	—	4.4
	4	20	07~11, 17~22	4.1	11	鋒面雨	1.3	—	

4.2，4月4.4及5月（至5月27日）4.1（74年5月26日14時的雨水pH值3.3為該資料裏最酸之紀錄，由此可知，鋒面引發之降雨，其酸度隨月份之不同而呈明顯變化，尤其是冬天下中期（1月、2月）的鋒面雨，其pH值皆為5.6以上，已經不能說是酸雨了，顯示冬季強大的高壓系統，尤其是寒潮來臨所導致之偏北強風或偏低溫，可能不利於雨水變酸，這亦是吾人應加以探討之問題。至於春季（3月、4月、5月）及秋季（9月、10月、11月）的微弱鋒面引發之降雨，則屬偏酸，尤其是前者，雨水之酸度亦甚偏低，僅低於夏季之午後（雷）陣雨，可能與春季氣壓系統的微弱（風速小）及降雨之短暫有關。

2. 各月份雨水之pH值皆無日變化，且與雨量大小的關係並不明顯。

從表中可知雨水之pH值與降雨的時刻及雨量大小並無明顯關係，但和降雨之持續與否有關係，短暫降雨之酸度大於連續性降水。

3. 臺灣北部地區，除冬季外，已有明顯之酸雨。

五、結論及建議

綜觀上述，可確定酸雨形成之原因及過程相當繁複，除需考慮大氣對酸雨之水平輸送，垂直混合作用外，更需涵蓋大氣之轉化作用及沉積作用，尤其是 SO_2 液態之化學反應過程中， H_2O_2 之濃度大小對於酸雨之形成具有舉足輕重之關係，故對酸雨形成之前導因子 H_2O 、 O_3 在臺灣地區的濃度現況及測定分析，為將來在研究酸雨對策之一重要指標。

同時，依據上節臺北永和測站酸雨資料之分析，吾人可獲得下列幾項結果：

1. 雨水之pH值隨季節之不同，呈明顯之變化，亦即雨水之pH值與天氣降雨型態有相當密切之關係。尤以夏季之午後（雷）陣雨為最酸，其次分別是春秋兩季之鋒面雨、梅雨、颱風雨，而以冬季強烈之冷鋒面雨為最不酸。至於造成其間pH值差異之原因，除了與氣象因子有關外，亦和污染物之來源有關。由於分析的資料僅一年，上節所述分析之結果及原因僅屬推測，日後，尚需進一步以資料驗證。
2. 各月份雨水之pH值皆無日變化，且與雨量大小的關係並不明顯。
3. 臺灣北部地區，除冬季外，已有明顯之酸雨。

另外，由汪亦同博士所分析有關臺灣地區酸雨產生之機制不同於美國大陸型氣候，其所提四個原因值得吾人深思考量，尤其是國內工廠排放之煙流，其 SO_2 含量高。若不加強排煙脫硫設備的防治及高硫份油使用之管制，臺灣地區酸雨的嚴重是可預期的，至於酸雨模式之建立，非三言兩語所能竟功，該雨沖模式僅屬拋磚引玉，尚待較驗。鑑於酸雨之嚴重性及廣域性，本文有下列幾個建議，為我國致力改善酸雨之主要課題：

1. 酸雨與降雨型態或氣象因子之關係，值得進一步探討。
2. 調查全國酸雨危害之現況及酸雨之分佈。
3. 研究長距離酸雨模式以追蹤污染物之軌跡及濃度分佈。
4. 調查 H_2O_2 、 O_3 、 OH 在大氣中之現況及其收支狀況。
5. 調查全國各地區土壤之特性以決定土壤中和能力與酸雨強度之關係。

參 考 文 獻

- (1) 孫岩章、吳瑞鉅，1980：臺灣地區的酸雨，科學發展月刊8(5)，p.428-434。
- (2) Renald Sequeira, 1982: Acid rain: an assessment based on acid-base considerations. Journal of Air Pollution Control Asso. Vol. 32, No. 3, p.241-245.
- (3) ACID DEPOSITION, Atmospheric Processes in Eastern North America, NATIONAL ACADEMY PRESS, Washington, D.C. 1983, pp.375.
- (4) Kocmond W.C. and Yang J.Y., 1976: Sulfur dioxide photo oxidation rates and aerosol formation mechanisms: a smog chamber study. Calspan Corp. PB-260-910, August.
- (5) Bradstreet J.W., 1973: Effects of nitric oxide on the photo chemical oxidation of sulphur dioxide in dilute gas-air mixtures. Paper 73-113, 66th Annual Meeting of the Air Pollution Control Assoc., Chicago, Illinois, 24-28, June.
- (6) 汪亦同，1985：簡化酸雨雨沖模式之建立及探討。衛生署環境保護局主辦之酸雨學術研討會。
- (7) Hegg D.V. and P.V. Hobbs, 1983: Transformation Processes in the Acidic Deposition Phenomenon and Its Effects. Critical Assessment Review Papers. EPA-600/8-83-016A.
- (8) Overton J.H., V.P. Aneja and J.L. Durham, 1979: Production of Sulfate in Rain and Raindrops in Polluted Atmospheres. Atmosc Environ., 13, 355-367.
- (9) Markowitz A.H., 1976: Raindrop size distribution expressions, J. appl. Met. 15, 1029-1031.