

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

## 台灣光化學二次空氣污染現象與機制研究

### 反應性氣團軌跡模式之研究(II)

#### A study on the reactive air parcel trajectory model (II)

計畫編號：NSC 88-2211-E-002-051

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：張能復教授 台灣大學環境工程學研究所

#### 一、 中文摘要

本研究以南高屏石化工業區為對象，利用中鼎公司所推估之八十五年台灣地區空氣污染排放資料庫(TEDS)，配合美國環保署 SPECIATE1.5 資料庫，針對該地區各種污染源的排放數據進行計算，並以 CBM-IV、RADM2 和 SAPRC 三種光化學反應機制來進行碳氫化合物的分類簡併，最後模擬石化工業區中污染排放特徵對臭氧濃度變化的影響。在排放量計算結果上，南高屏石化工業區中碳氫化合物以丙烷排放量最大，佔 32.6%，其次為乙烯(7.3%)、苯乙炔(5.3%)；而實際排放狀態下，模擬產生之最大臭氧濃度值以 SAPRC 最高、RADM2 最低，其中對丙烷簡併方式的不同，是造成 SAPRC 和 RADM2 兩機制模擬結果差異的主要原因。

**關鍵詞：**臭氧、光化學反應機制、反應性軌跡模式

#### Abstract

In this study, the emission data of air pollutants in the south Taiwan industrial park were analyzed using the Taiwan Emission Data System (TEDS, 1996) by CTCI and SPECIATE1.5 database provided by USEPA. This yields the necessary speciated VOCs emission data to be used to test the photochemical reaction mechanisms. Three photochemical reaction mechanisms, CBM-IV, RADM2, and SAPRC, were utilized to simulate the influence of emission characteristics on ozone formation due to the industrial park emissions. The main variables including VOC/NO<sub>x</sub> concentration ratios, photolysis rate, and temperature, are used to test the variation of ozone formation.

According to the results, the hydrocarbon compounds emitted from the south Taiwan industrial park reveal a characteristic proportion of propane (32.6%), ethylene (7.3%), styrene (5.3%), and so on. Based on the emission situation of testing cases, the simulation by SAPRC revealed the highest maximum ozone concentration, and RADM2 the lowest one. The difference is mainly due to the different lumping method of propane in the chemical mechanisms.

**Keywords:** Ozone, Photochemical reaction mechanisms, Reactive Trajectory Model

#### 二、 前言

近年來，O<sub>3</sub> 的污染一直是眾所關切的問題，而在台灣七個空品區中，南高屏地區為污染最嚴重的區域，而 O<sub>3</sub> 的生成及其濃度的變化，是由大氣中數以千計的污染物進行化學反應後的結果，而其前驅物來源便是人為活動所產生的污染排放，包括工業製程、汽機車行駛或露天燃燒.... 等等所產生的 NO<sub>x</sub> 及 VOCs；此外，排放後的污染物進入大氣中，會進行一連串複雜的氣相化學反應，而臭氧和其前驅物之間的濃度變化為非線性關係，若是將全部實際物種的反應式列入機制中，雖能準確地預測污染物的濃度變化，但勢必耗費大量的計算時間，而一個良好的光化學反應機制，則須同時兼顧正確性及縮短計算時間，才能在適當的時間內完成空氣品質的預測，因此，在模擬的過程中，必須將大量的有機化合物進行簡併或分類的工作，再以替代物種的形式進行反應，本研究即

根據南高屏石化工業區的污染排放特性，採用 CBM-IV(Gery et al.,1989)[1]、RADM2 (Stockwell et al.,1990)[2] 及 SAPRC(Carter et al.,1990)[3]三種不同的光化學反應機制，來進行 VOC 物種的簡併及反應模擬，並比較各機制之間的特性及其在模擬結果上的差異。

### 三、 研究方法

#### 3.1 排放量處理

本研究目的為探討南高屏地區石化工業污染源的排放特徵，對三種光化學機制模擬上之影響，因此首先針對中鼎工程公司所推估之 85 年地區污染排放資料庫進行檔案彙整，分別計算點源、線源、面源和生物源的污染排放量，再根據美國環保署之 SPECIATE1.5 資料庫，對照污染源圖譜代碼來求取各揮發性有機物種的排放量，並根據各化學機制特定的分類方式來進行簡併的工作，分別以三種機制中的替代物種來表示整體 VOCs 的排放，最後將各物種的排放量換算成初始濃度，在不同

的條件下來模擬各污染物濃度隨時間的變化情形，並比較三種機制之間的差異性，整體排放源檔案處理流程如圖 1 所示。而中鼎的排放量空間資料庫中，包括了點源、線源、面源(包括生物源)中各污染物的排放量檔案，而其中生物源雖包括在面源之中，但因處理方式不同，因此將其獨立出來，故整體排放資料共可分為點源、線源、面源及生物源；另外，在 VOC 的排放上，中鼎排放量檔中只有 THC(或 NMHC)的排放量資料，但是模式需要 VOC 中不同物種的個別排放量資料，所以在這部分需要做特別的處理。

#### 3.2 VOC 物種簡併

在 SPECIATE1.5 資料庫中，所包括的 VOC 物種共有 733 個，在進行空氣品質模擬之前，必須進行物種的合併以降低計算成本，而根據三種機制在分類原理上的不同，CBM-IV 機制是採用碳鍵結構的簡化方式，而 RADM2 及 SAPRC 則是採用分子簡化的方式來進行分類，其中有機物種以碳鍵形態來替代是參考曹(1998)[4]根據 OZIPM-4 使用手冊中的分類結果，而分子簡化的方式則採用 Middleton et al.(1990)[5]所提出的分類方式，採用兩階段簡併，並將其應用於 RADM2 機制，此法並可適用於其他分子簡併機制，本研究中的 SAPRC 機制亦採用此分類方法進行 VOC 物種簡併的工作。而在進行分類時，有部分細節及修正如下：在 Middleton 的分類中，並沒有將異戊二烯(isoprene)給獨立出來，但因為生物源 VOC 的排放佔南高屏地區的大部分，而當中 isoprene 佔了相當大的比例，因此在 RADM2 中將它單獨分成一類，以 ISO 代表，而在 SAPRC 中則將 isoprene 和 terpene 等生物性烯類用 OLE3 來表示；還有，在第一階段分類中有兩類混合物，包括烷類和芳香族混合物(Alkane/Aromatic Mix)及烯類混合物(Alkenes Prim/Int Mix)，於第二階段分類時必須依照莫耳分率來進行，在烷類和芳香族混合物中，烷類佔了 91%、芳香族為 9%，而烯類混合物中 Primary 和 Internal 則各佔 50

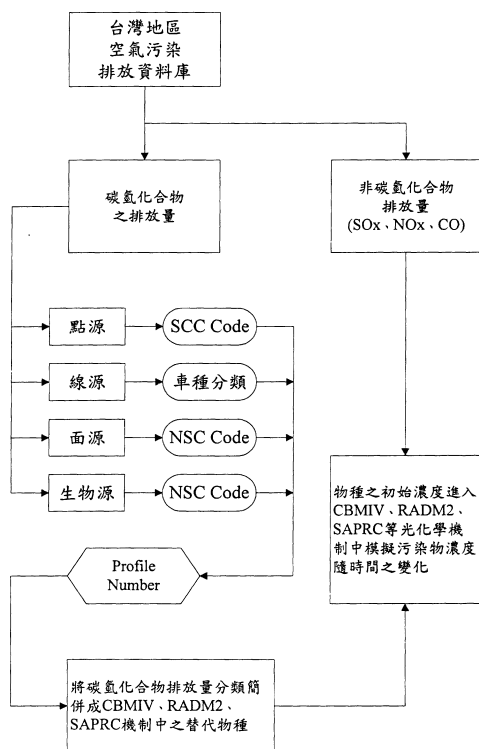


圖 1、排放源處理流程圖

%；至於在 SPECIATE1.5 中未經 Middleton 分類的物種，則參考羅(1998)[6]根據物種之反應速率或官能基所作的分類，因此，最後 CBM-IV 有 9 個替代物種，RADM2 有 17 個替代物種，而 SAPRC 則為 16 個。

#### 四、 結果與討論

##### 4.1 南高屏石化工業區污染排放特徵

根據中鼎公司所推估之 85 年台灣地區空氣污染排放資料庫，選定南高屏石化工業區(UTM 座標(176,2511)-(183,2515))進行 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、CO 及 VOC 等污染物之排放量計算，可知在石化工業區中，NO<sub>x</sub> 總排放量為 12748 公噸/年，其中點源排放了 11057 公噸/年，佔全部的 87%，SO<sub>x</sub> 總排放量為 10572 公噸/年，最大宗來源仍是點源的 10338 公噸/年，佔 98%，而 CO 總排放量為 12388 公噸/年，以線源為主要排放源，共 10753 公噸/年，佔 87%；在 VOC 排放上，總量為 29610 公噸/年，而經由簡併後的碳氫化合物，在 CBM-IV 機制中以 PAR 排放量最大(14478 公噸/年, 52.9%)、其次是 NR(5803 公噸/年, 21.2%)和 ETH(2554 公噸/年, 9.34%)，而此三物種均以點源排放最多；在 RADM2 中前三大排放物種為 HC3(11231 公噸/年, 38.3%)、HC5(4757 公噸/年, 16.2%)和 HC8(3998 公噸/年, 13.7%)，其中 HC3、HC5 主要為點源的貢獻，HC8 則以面源最多；而在 SAPRC 機制，前三大物種為 ALK1(19897 公噸/年, 61.2%)、ALK2(3998 公噸/年, 12.3%)和 ETHE(2523 公噸/年, 7.8%)，ALK1、ETHE 主要由點源排放，ALK2 則為面源；另外，在石化工業區排放的碳氫化合物中，丙烷(Propane)為工業區中排放量最大的碳氫化合物，其次為乙烯(Ethylene)、苯乙烯(Styrene)、戊烷異構物(Isomers of pentane)及乙烷(Ethane)等污染物，由於三種機制在分類方式上的不同，因此在簡併之後會得到不同的有機化合物總量，這會造成機制間臭氧濃度模擬結果的不同。

##### 4.2 程式模擬結果

在得到機制中各物種之排放量之後，便將其轉換成濃度單位，模式中假設排放面積固定，並由當地環保署測站的監測資料來決定混合高度，以得到適當的碳氫化合物濃度，根據 85 年仁武站的空氣品質監測資料顯示，在臭氧事件日發生時的 NMHC 小時濃度值介於 0.2-1.8ppmc 之間，因此，將工業區污染源的排放時間定為 15 分鐘，混合層高度為 1200 公尺，經由單位轉換可得到三種機制中各替代物種的初始濃度值(表 1)，進入機制中進行不同條件下的模擬，水氣濃度設為 15600ppm，在 NO<sub>x</sub> 中 NO 和 NO<sub>2</sub> 的排放比例為 9:1，除了給定初始濃度之外，在模擬過程中沒有任何排放量進入，各項模擬結果之討論如下。

##### 4.2.1 實際排放下的模擬結果

根據石化工業區中各污染源的實際排放情形，模擬時間由凌晨三點開始，三種機制模擬之污染物濃度變化如圖 2 所示，圖中列出 NO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、PAN、HNO<sub>3</sub> 及 HCHO 等物種於 24 小時內的濃度變化，

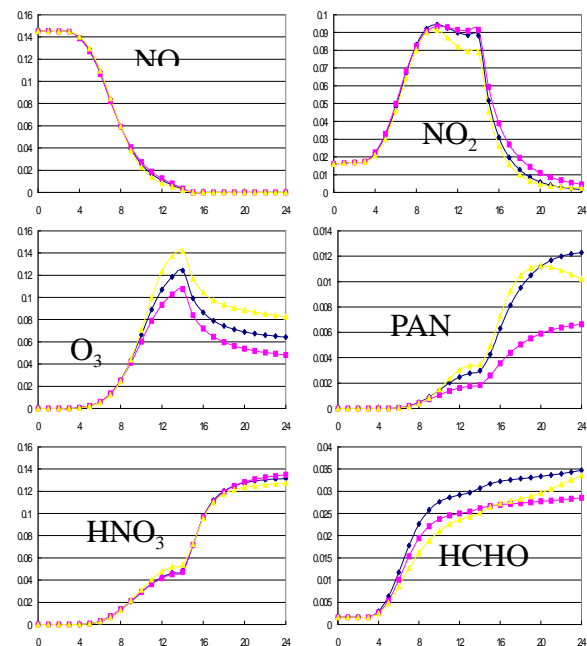


圖 2、石化工業區實際排放下三種機制之物種濃度變化

CBM-IV      RADM2      SAPRC  
橫座標：小時    縱座標：ppm

由圖 2 可知三種機制在 NO、NO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>

及 HCHO 等物種濃度變化差異不大,而 O<sub>3</sub> 和 PAN 在不同機制中濃度差異較明顯,在臭氧濃度變化上,三種機制都在 14 小時後產生最大臭氧濃度,其中以 SAPRC 機制最高 (141.8ppb), CBM-IV 居次 (124.2ppb), 而 RADM2 最低(107.4ppb)。

#### 4.2.2 不同 VOC/NO<sub>x</sub> 濃度比值的模擬

根據石化工業區有機化合物的排放配比,並將 VOC 的濃度固定為 1.2ppmc,之後調整 VOC 和 NO<sub>x</sub> 的比值,在日照及溫度隨時間變化下,比較三種機制在相同比值時 NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、PAN 及 HNO<sub>3</sub> 各物種的濃度變化,結果如圖 3 所示,就發生臭氧最大濃度的時間而言,三種機制均為模擬開始後 14 個小時,且在不同的 VOC/NO<sub>x</sub> 比值下結果都相同;至於臭氧的濃度變化,其主要來源為 NO<sub>2</sub> 的光解生成氧原子,再和氧分子反應所形成,因此也可由圖得知當 NO<sub>2</sub> 在反應初期濃度上升時,臭氧濃度也隨之增加,而當 NO<sub>2</sub> 完全被反應掉之後,臭氧的濃度便不再有上升的趨勢。

#### 4.2.3 溫度效應對模擬結果的影響

在臭氧的生成機制中,除了受 VOC、NO<sub>x</sub> 等物種濃度變化的影響之外,溫度也是相當重要的因素,首先將 VOC 固定為 1.2ppmc,並考慮太陽輻射的日變化,藉由調整 NO<sub>x</sub> 的濃度來看在不同 VOC/NO<sub>x</sub> 比值下的模擬結果,在模擬過程中假設溫度固定,數值分別設定為攝氏 15、20、25、30 和 35 度,結果如表 2 所示,可明顯得知在不同的 VOC/NO<sub>x</sub> 比值下,三種機制的最大臭氧濃度值都隨著溫度增加而上

升,此外,在不同的溫度狀態下,CBM-IV 模擬的最大臭氧濃度值均較其他兩機制高,就變化程度而言,在較低的 VOC/NO<sub>x</sub> 比值,不同機制間對溫度的敏感度以 CBM-IV 變化最大,此外,溫度愈高機制間模擬的差距愈大,而在低 VOC/NO<sub>x</sub> 比值時此情形更為顯著。

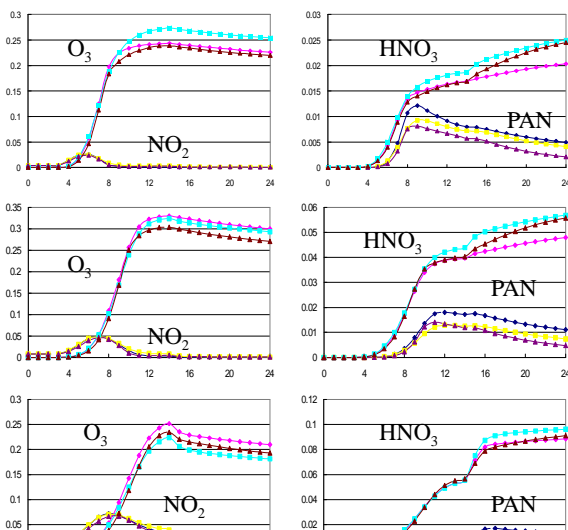
圖 3、日變化下三種機制之物種濃度變化  
VOC/NO<sub>x</sub>: 上—30; 中—15; 下—10  
CBM-IV RADM2 SAPRC  
橫座標: 小時 縱座標: ppm

#### 4.2.4 三種機制中 PAN 濃度變化之討論

根據 Dodge(1989)[9]的研究指出,不同機制中由於 PAN 生成反應的活化能不同,對臭氧的濃度會造成影響,因此本節首先探討本研究所採用的三種化學機制中,有關 PAN 的生成或消耗反應之速率方程式,並比較在不同機制間的影響;若在實際排放的情形下,將機制間的速率式進行替代,結果對臭氧及 PAN 濃度的影響如圖 4 所示(圖形右上方的機制名稱代表模擬所採用的機制,而圖例則表示採用何種機制的 PAN 速率式),在 CBM-IV 及 SAPRC 機制中若採用 SAPRC 的 PAN 生成速率式,會得到較高的臭氧濃度及較低的 PAN 濃度,而採用 CBM-IV 和 RADM2 的速率式結果幾乎相同,在 RADM2 機制中採用三種速率式才會有些許差異,最大臭氧濃度相差約 5ppb,由結果可看出雖然在三種機制中分別採用不同的形式,但是在模擬上所造成的差異並不大。

## 五、 結論

1. 在排放量計算上,研究區域中碳氫化合物實際排放總量為 29610 公噸/年,而根據各機制分類簡併的計算結果,在 CBM-IV 中 VOCs 之總量為 27355 公噸/年、RADM2 中為 29297 公噸/年、SAPRC 則為 32522 公噸/年,和實際值的誤差為 CBM-IV=7.6%、RADM2=1.1%、SAPRC=9.8%,而造成誤差的原因,是由於各機制在簡併時對於同一個碳氫化合物採用的替代物種



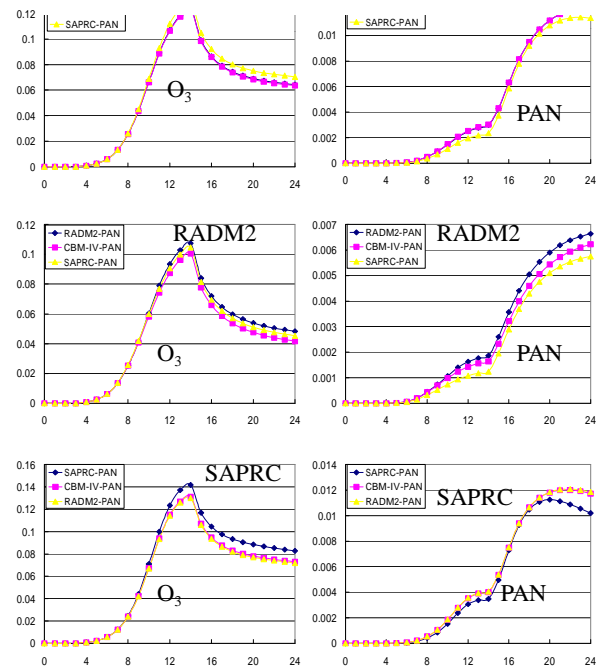


分子量不同所造成，以工業區中排放量最大的丙烷為例，在 RADM2 和 SAPRC 中被分別簡併為三碳的 HC3 和四碳的 ALK1，便是該兩機制最後排放總量有差異的主要原因。

- 在石化工業區的排放特徵下，將三種機制中 VOCs 濃度固定為 1.2ppmc，在不同的 VOC/NO<sub>x</sub> 濃度比值下進行模擬，考慮光解速率及溫度隨著日變化的情形，三種機制都在模擬後 14 個小時發生最大臭氧濃度，若 VOC/NO<sub>x</sub> 比值在 10 以上，三者間的臭氧濃度差異在 15% 以下，之後隨著比值降低，機制間的差異也愈大，當 VOC/NO<sub>x</sub> 為 6 時，差異可達到 56.8%。
- 根據石化工業區的排放特徵，在光解速率有日變化的情形下，比較不同溫度條件對臭氧濃度的影響，VOCs 同樣固定為 1.2ppmc，結果發現在相同的 VOC/NO<sub>x</sub> 比值時，溫度愈高，三種機制生成的最大臭氧濃度愈高，機制間的差異也愈大，而在 NO<sub>x</sub>-limited 的狀態下，溫度變化對機制間的影響較小，差異性在 15% 以內，若是在 VOC-limited 的狀態，機制間甚至會達到 60% 以上的差異。

根據 Dodge(1989)的研究，由於不同機制間 PAN 生成反應速率式中活化能的不同，會對臭氧濃度的模擬造成影響；在本研究中三種機制所採用的 PAN 生成速率式並不相同，而在進行機制間的速率式交換之後，由模擬結果發現最大臭氧濃度的差異約 5ppb，也就是 4% 左右，因此可知，由於近年來許多煙霧箱實驗的進行，使得機制建構者能得到更新的反應速率，也因此縮小了機制間模擬上的差異。

圖 4、交換三種機制中 PAN 生成反應速率方程式對臭氧和 PAN 濃度變化的影響  
橫座標：小時 縱座標：ppm



Computer Modeling. J. Geophys. Res., Vol. 94, 12925-12956.

- Stockwell, W.R., Middleton, P., Chang, J.S. and Tang, X. (1990) The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling. J. Geophys. Res., Vol. 95, 16343-16367.
- Carter, W.P.L. (1990) A Detailed Mechanism for The Gas-Phase Atmospheric of Organic Compounds. Atmos. Environ., Vol. 24A, 481-518.
- 曹志宏 (1998) 以光化學反應性軌跡模式檢討 MIR 指標應用於台灣臭氧前驅物排放減量的效果，國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文。
- Middleton, P., Stockwell, W.R. and Carter, W.P.L. (1990) Aggregation and Analysis of Volatile Organic Compound Emissions for Regional Modeling. Atmos. Environ., Vol. 24A, 1107-1133.
- 羅詩源 (1998) 空氣中揮發性有機物組成份排放量處理模式之發展及應用研究，國立雲林技術學院環境與安全工程技術研究所碩士論文。
- 翁財發 (1989) 大台北地區光化學污染物軌跡煙柱模式之研究，國立台灣大學環境工程學研究所碩士論文。
- Hesstvedt, E., Hov, Ø. and Isaksen, I.S.A. (1978) Quasi-Steady-State Approximations in Air Pollution Modeling: Comparison of Two Numerical Schemes for Oxidant Prediction. Int. J. Chem. Kinetics., Vol. X, 971-994.
- Dodge, M.C. (1977) Combine Use of Modeling Techniques and Smog Chamber Data to Drive Ozone-Precursors, EPA-450/2-77-021a, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.

## 六、 參考文獻

- Gery, M.W., Whitten, G.Z., Killus, J.P. and Dodge, M.C. (1989) A Photochemical Kinetics Mechanism for Urban and Regional Scale

表 1、各機制 VOC 物種及 NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>、CO 之初始濃度

CBM-IV	VOCs(ppm)	RADM2	VOCs(ppm)	SAPRC	VOCs(ppm)
OLE	0.029	CH4	0.031	CH4	0.031
PAR	0.608	ETH	0.013	ALK1	0.200
TOL	0.014	HC3	0.149	ALK2	0.021
XYL	0.002	HC5	0.038	ETHE	0.053
FORM	0.002	HC8	0.021	OLE1	0.011
ALD2	0.002	OL2	0.053	OLE2	0.006
ETH	0.054	OLT	0.011	OLE3	0.002
ISOP	0.002	OLI	0.006	ARO1	0.015
NR	0.244	TOL	0.015	ARO2	0.003
		XYL	0.003	HCHO	0.002
		CSL	0.00001	CCHO	0.001
其它污染物	ppm	HCHO	0.002	RCHO	0.0002
NO <sub>x</sub>	0.162	ALD	0.001	MEK	0.001
SO <sub>x</sub>	0.096	KET	0.001	CRES	0.00001
CO	0.258	ISO	0.002		

表 2、不同溫度和 VOC/NO<sub>x</sub> 比值下的最大臭氧濃度值

溫度( )	Ratio=15 : 1				Ratio=10 : 1				Ratio=6 : 1			
	CB4	RADM2	SAPRC	%	CB4	RADM2	SAPRC	%	CB4	RADM2	SAPRC	%
15	256	250	242	6	157	143	147	7	48	41	33	37
20	275	268	254	8	179	163	167	9	54	45	35	42
25	299	294	274	9	211	191	197	10	63	50	38	50
30	329	324	303	9	253	224	235	12	74	55	41	58
35	365	345	336	9	300	259	278	15	84	60	44	64

臭氧濃度單位：ppb 模擬過程中 VOC=1.2ppmc

%：相同溫度下，三化學機制臭氧濃度最大值與最小值的差除以平均值的結果