

國立台灣大學理學院大氣科學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Atmospheric Sciences

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis



α -蒎烯與臭氧反應產生粒子現象之探討

A Study of New Particle Formation

from Ozonolysis of α -Pinene

彭浩維

Hao-Wei Peng

指導教授：洪惠敏 博士

Advisor : Hui-Ming Hung, Ph.D.

中華民國 106 年 7 月

July, 2017

致謝

在研究的過程中，每張圖表與每筆數據的產生都是經由許多經驗的累積與不斷的嘗試才能達成，在這路途中難免會感到疲倦與困惑，然而因為有許多人適時的給了我幫助，所以在最後才能完成這篇論文。


首先，我要感謝我的指導老師洪惠敏教授，不論是在實驗技巧、資料分析與理論計算上，老師提供了我明確及重要的方向，當我腦中冒出許多疑問，老師也會耐心的和我一起探討問題的答案。感謝陳正平教授，在專題討論及口試時點出了我報告中思考不清楚的地方，讓我對自己的研究能有更深入的觀點，另外老師提供了許多模式計算的方法與數值，使我的研究可以從理論初步跨越到應用上。感謝陳維婷教授，對我的研究提出許多實用的建議，使我的論述更有條理並更加清晰。

接著，我要感謝永昌、興儒、任廷、冠智，當實驗進度停滯不前時，總是可以藉由和大家閒聊而重拾動力，甚至激盪出新的想法，而在壓力比較大時，能夠一同苦中作樂的日子也是很棒的回憶。謝謝番薯、歐哥和立平學姊，在我剛進入研究所時提供我研究上的幫助，讓我在觀念、實驗和程式上建立良好的基礎。

最後，我要感謝實驗室以及我所使用的儀器們，不論外頭是烈日或暴雨，我都能有個舒適的環境進行研究，在每個白天及夜晚，有儀器們辛苦的工作才能有可用的實驗數據，我也才能接著之後的分析。

謝謝家人支持我選擇自己想要做的事，以及時常的關心，希望在往後的旅程也能夠像我的研究所生涯一樣平安、順利。

摘要



本研究利用實驗與模式模擬，探討室溫下 α -蒎烯與臭氧反應之新生粒子現象在不同臭氧濃度及相對濕度下的表現及其原因，並且推論反應中產生的自由基與另外加入的人為排放(SO_2)在此反應中扮演之角色。本實驗使用掃描式電動度粒徑分析儀(SMPS)測量反應所產生之粒徑譜，初始 α -蒎烯濃度(19.3 ppm 與 15.4 ppm)遠高於初始臭氧濃度(0.04 - 0.12 ppm)，相對溼度為<1%、36%及54%。為了探討在不同環境下的化學反應及物理過程如何影響氣膠量及粒徑分布，本研究使用氣相化學盒子模式(Box model)與粒徑譜模式(Particle spectral model)進行產物量與粒徑譜之模擬，並估算產物的飽和蒸氣壓與其核化、凝結速率等參數。

實驗結果顯示初始臭氧濃度於 0.05 至 0.12 ppm 之範圍內，氣膠數量與質量濃度皆隨著初始臭氧濃度而提升，推測是因氣態的低揮發性產物在初始臭氧濃度為約 0.05 ppm 之條件下可達到飽和並形成氣膠，由模式估計本研究之低揮發性產物的飽和蒸氣壓約在 3.7×10^{-10} 至 1.6×10^{-8} bar 之間。當提高相對濕度至 36% 與 54% 時，氣膠的質量濃度隨著水氣量有下降之趨勢，此現象可能是由於 $\text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 複合物之形成，消耗了系統中的 HO_2 自由基，使產物氧化程度減少並導致形成之氣膠量下降。當氣流中添加了 3900 ppm 的 OH 自由基移除劑，甲醇，新生粒子現象即明顯被抑制，推測 OH 自由基對於氣膠之生成有重大的影響；模式結果顯示，本系統中最多有 27% 之 HO_2 自由基與 79% 之 OH 自由基分別被水氣與甲醇消耗。以 6.3 ppm 之二氧化硫代表人為排放加入系統後，可測量到很多小粒子生成，藉由模式得知二氧化硫與 OH 自由基反應產生了 0.35 ppb 之硫酸，推測硫酸加強了系統的核化現象，導致小粒子大量生成；以模式估算核化速率後發現，硫酸在本系統中的核化速率遠超過同樣濃度的硫酸與水之雙組份系統的核化速率，因此推測實驗觀測到之粒子生成現象可能是硫酸-水-有機物之多組份核化所造成的結果。

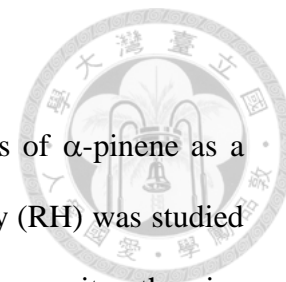
本研究對於 α -蒎烯與臭氧在不同環境下進行之化學反應提出了較明確的看

法，尤其是在自由基的部分，此研究結論有可能適用於其他有機物質之反應；另外，本研究對於核化與凝結之物理過程進行了模擬與測試，在估算大氣中的氣膠數量與質量濃度之應用上提供了可能的參考方向。



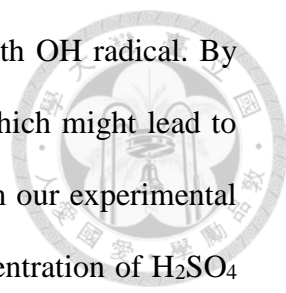
關鍵詞：粒子生成、VOC、核化、OH 自由基、HO₂ 自由基、臭氧、水氣、硫酸

Abstract



In this study, the new particle formation from the ozonolysis of α -pinene as a function of initial ozone concentration ($[\text{O}_3]_i$) and relative humidity (RH) was studied using a scanning mobility particle sizer spectrometer (SMPS) to monitor the size distribution of submicrometer particles at room temperature. How the radicals produced from the chemical reactions and the impact of the addition of anthropogenic emissions (SO_2) on the particle formation were investigated. The applied initial concentration of α -pinene (19.3 ppm and 15.4 ppm) was much higher than $[\text{O}_3]_i$ (0.04 - 0.12 ppm), and RH was controlled at < 1 %, 36 % and 54 %. A box model was constructed to simulate the concentration of products with possible chemical reactions while a particle spectral model was applied to simulate the particle size distribution, with the adjustment of physical processes and chemical kinetic parameters of the products such as the saturation vapor pressure, nucleation and condensation rate of products.

The results showed a positive correlation of the produced SOA to $[\text{O}_3]_i$ in both number and mass concentration for $[\text{O}_3]_i$ in the range of 0.05 - 0.12 ppm. It is likely due to the produced low-volatility products reaching the saturation point at $[\text{O}_3]_i \cong 0.05$ ppm. The saturation vapor pressure was estimated to be 3.7×10^{-10} - 1.6×10^{-8} bar by model simulation. For a given $[\text{O}_3]_i$, SOA mass concentration showed a decreasing trend with RH. It is surmised that water vapor may react with HO_2 to form $\text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, which decreases the overall oxidation of α -pinene- O_3 system. With the addition of 3900 ppm of methanol vapor, a scavenger of OH, the new particle formation was then almost inhibited. By simulations, it was estimated that at most 27 % of HO_2 radical and 79 % of OH radical were consumed by water and methanol vapor, respectively. With the addition of 6.3 ppm of SO_2 , one of the major anthropogenic emissions, a significant enhancement of smaller particles in number and mass concentration was observed



likely due to the formation of H_2SO_4 from the reaction of SO_2 with OH radical. By model simulation, it was estimated to have 0.35 ppb of H_2SO_4 , which might lead to significant nucleation rate. A significant faster nucleation rate from our experimental system than that of H_2SO_4 - H_2O binary system with the same concentration of H_2SO_4 and H_2O might suggest the importance of the produced organic species for the multi-component nucleation of H_2SO_4 - H_2O -organic system.

This study illustrated the new particle formation from the ozonolysis of α -pinene at different environments and suggested the importance of radicals, which might be extended to other organic compound systems. The nucleation and condensation processes from the model simulations might provide other regional models the possible physical and chemical parameters required to estimate the number and mass concentration of aerosols formed in such processes in real atmosphere.

Keywords: New particle formation, VOC, Nucleation, OH radical, HO_2 radical, Ozone, Water vapor, sulfuric acid

目錄



致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	IV
目錄.....	VI
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XI
第一章 前言.....	1
1-1 簡介.....	1
1-2 文獻回顧.....	2
1-2.1 核化理論.....	2
1-2.2 VOC 對於新生粒子之影響.....	3
1-2.3 實驗室研究.....	3
1-3 研究動機.....	4
第二章 研究方法.....	6
2-1 實驗設計.....	6
2-1.1 主要乘載氣流供應.....	6
2-1.2 相對濕度控制及其他氣體的供應.....	8
2-1.3 粒子測量裝置.....	8
2-2 模擬方法.....	9
2-2.1 氣相化學盒子模式設定.....	10
2-2.2 粒徑譜模式設定.....	11
2-3 管壁修正.....	13
第三章 實驗結果與討論.....	14
3-1 臭氧濃度之影響.....	14
3-2 水氣之影響.....	16
3-3 甲醇測試.....	18
3-4 二氧化硫對於新生粒子之影響.....	18
3-5 實驗與模式小結.....	21
3-6 綜合討論.....	21
第四章 結論與未來展望.....	25
4-1 結論.....	25
4-2 未來展望.....	26

參考文獻.....	27
附圖.....	31
附表.....	52



圖目錄

圖 1-1 : α -蒎烯在台灣之空間排放圖，圖中排放量為 Megan 全球排放模式 (Guenther et al., 2012) 之輸入資料。.....	31
圖 1-2 : α -蒎烯與臭氧反應之概念圖，紅色箭頭代表有機物經由氧化作用使揮發性下降，對應到圖中黑色箭頭之反應進行。.....	31
圖 2-1 : 新生粒子實驗裝置圖，氣流從左側進入，會經過臭氧產生與測量裝置、濕度控制裝置、甲醇與二氧化硫供應裝置、 α -蒎烯供應裝置、乾燥管與粒子測量系統。.....	32
圖 2-2 : 本研究之盒子模式流程圖，藍色框內為初階產物與自由基，棕色框內為次階產物，實心箭頭為進行化學反應，空心箭頭為表示物質之性質與狀態，模擬之總時間為 60 秒。.....	32
圖 2-3 : 本研究之粒徑譜模式流程圖，低揮發性產物與硫酸量為盒子模式輸出之結果，黃色部分為核化之相關物質，藍色部分為凝結之相關物質，模擬之總時間為 72 秒。.....	33
圖 2-4 : 本實驗觀測範圍內不同粒徑的粒子之擴散係數。.....	33
圖 2-5 : 不同管路長度之各粒徑的穿越率估計值，實驗流速為 0.3 lpm，管壁修正計算使用之有效長度為 1.5 公尺。.....	34
圖 3-1 : 於乾氣流環境中，SMPS 量測之氣膠的粒徑分布，初始 α -蒎烯濃度為 19.3 ppm，圖中之標示為初始臭氧濃度。.....	34
圖 3-2 : 於乾氣流環境中，氣膠質量濃度在不同初始臭氧濃度下的實驗值，圖中誤差範圍為臭氧量測值之四分位差。.....	35
圖 3-3 : 考慮管壁效應之氣膠質量濃度在不同初始臭氧濃度下的估計值，圖中實心點為實驗值，空心點為管壁修正後之結果。.....	35
圖 3-4 : 盒子模式模擬之氣膠質量濃度(LCS)，虛線為模式預測之氣膠產物量，同時對應兩側 Y 軸，空心點為實驗值經管壁修正後之氣膠質量濃度，對應右側 Y 軸。.....	36
圖 3-5 : 盒子模式模擬之氣膠質量濃度(HCS)，虛線為模式預測之氣膠產物量，同時對應兩側 Y 軸，空心點為實驗值經管壁修正後之氣膠質量濃度，對應右側 Y 軸。.....	36
圖 3-6 : 初始臭氧濃度為 0.056 ppm 之環境中，SMPS 測量之不同相對濕度下的粒徑分布，圖標為環境相對濕度。.....	37
圖 3-7 : 初始臭氧濃度為 0.120 ppm 之環境中，SMPS 測量之不同相對濕度下的粒徑分布，圖標為環境相對濕度。.....	37
圖 3-8 : 在不同初始臭氧濃度之環境中，氣膠質量濃度於相對濕度小於 1 %、36 % 與 54 % 的實驗結果。.....	38

圖 3-9	： 標準化之氣膠質量濃度於相對濕度小於 1 %、36 % 與 54 % 的實驗結果，實心點對應之 Y 值為在該濕度之氣膠質量濃度，而對應之 X 值為同樣條件下於乾氣流中的氣膠質量濃度，虛線為 X 與 Y 值之 1:1 輔助線。...	38
圖 3-10	： 模式預測之氣膠質量濃度在不同相對濕度之結果(LCS)，實線為模式預測值，虛線為 X 與 Y 值之 1:1 輔助線，空心點為實驗值經管壁修正後之氣膠質量濃度。.....	39
圖 3-11	： 模式預測之氣膠質量濃度在不同相對濕度之結果(HCS)，實線為模式預測值，虛線為 X 與 Y 值之 1:1 輔助線，空心點為實驗值經管壁修正後之氣膠質量濃度。.....	39
圖 3-12	： 在初始臭氧濃度為 0.112 ppm 之環境中，加入甲醇之實驗結果，圖中為 SMPS 測量之加入甲醇前與後的粒徑分布。.....	40
圖 3-13	： 加入 SO ₂ 與提高臭氧濃度對於氣膠生成影響之實驗結果，圖中為 SMPS 測量之粒徑分布，圖標之濃度為初始臭氧濃度，SO ₂ 之初始濃度為 6.3 ppm， α -蒎烯之初始濃度為 15.4 ppm。.....	40
圖 3-14	： 粒徑譜模式使用之 ELVOC 核化速率，ELVOC 量為盒子模式 LCS 輸出之低揮發性產物量的十分之一。.....	41
圖 3-15	： 粒徑譜模式使用之硫酸核化速率。.....	41
圖 3-16	： 粒徑譜模式模擬在不同初始臭氧濃度與 SO ₂ 濃度之結果，實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布，虛線為模擬之粒徑分布，同一種顏色對應同樣的反應物濃度，硫酸核化速率如圖 3-15，ELVOC 核化速率如圖 3-14。.....	42
圖 3-17(a)	： 模擬在初始臭氧濃度為 0.046 ppm 之氣態 ELVOC 量，虛線與實線分別代表無考慮及有考慮粒子生成之情況。.....	43
圖 3-17(b)	： 模擬在初始臭氧濃度為 0.046 ppm 之氣態 SVOC 量，虛線與實線分別代表無考慮及有考慮粒子生成之情況。.....	43
圖 3-17(c)	： 模擬在初始臭氧濃度為 0.046 ppm、初始 SO ₂ 濃度為 6.3 ppm 之氣態硫酸量，虛線與實線分別代表無考慮及有考慮粒子生成之情況。.....	44
圖 3-17(d)	： 模擬在初始臭氧濃度為 0.046 ppm、初始 SO ₂ 濃度為 6.3 ppm 之氣態 SVOC 量，虛線與實線分別代表無考慮及有考慮粒子生成之情況。.....	44
圖 3-17(e)	： 模擬在初始臭氧濃度為 0.077 ppm 之氣態 ELVOC 量，虛線與實線分別代表無考慮及有考慮粒子生成之情況。.....	45
圖 3-17(f)	： 模擬在初始臭氧濃度為 0.077 ppm 之氣態 SVOC 量，虛線與實線分別代表無考慮及有考慮粒子生成之情況。.....	45
圖 3-18	： 以初始 α -蒎烯濃度為 15.4 ppm 之模式係數模擬初始 α -蒎烯濃度為 19.3 ppm 之結果，實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布，虛線為模擬結果，圖標為初始臭氧濃度，ELVOC 核化速率如圖 3-14。.....	46

圖 3-19 : 調整初始 α -萜烯濃度為 15.4 ppm 之模式係數, 使初始臭氧濃度為 0.118 ppm 之 SVOC 量增加至 5 倍、蒸氣壓上升至 1.5×10^{-8} bar, 並模擬初始 α -萜烯濃度為 19.3 ppm 之結果, 實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布, 虛線為模擬結果, 圖標為初始臭氧濃度, ELVOC 核化速率如圖 3-14。	46
圖 3-20 : 調整模式中 ELVOC 與 SVOC 之 α 至 0.65 的敏感度測試結果, 實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布, 虛線為模擬結果, 圖標為初始臭氧濃度, 硫酸核化速率如圖 3-15, ELVOC 核化速率如圖 3-14。	47
圖 3-21 : 調整模式中硫酸與 ELVOC 之核化速率為 $1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 之濃度至 0.85 倍之敏感度測試結果, 實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布, 虛線為模擬結果, 圖標為初始臭氧濃度, 硫酸核化速率如圖 3-15, ELVOC 核化速率如圖 3-14。	47
圖 3-22 : 假設模式中 ELVOC 與 SVOC 之 α 為 1 並調整其他參數之擬合結果, 實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布, 虛線為模擬結果, 圖標為初始臭氧濃度, ELVOC 核化速率如圖 3-23。	48
圖 3-23 : 假設模式中 ELVOC 與 SVOC 之 α 為 1 所使用之 ELVOC 核化速率。	48
圖 3-24 : 假設模式中 ELVOC 與 SVOC 之 α 為 0.1 並調整其他參數之擬合結果, 實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布, 虛線為模擬結果, 圖標為初始臭氧濃度, ELVOC 核化速率如圖 3-25。	49
圖 3-25 : 假設模式中 ELVOC 與 SVOC 之 α 為 0.1 所使用之 ELVOC 核化速率。	49
圖 3-26 : 假設模式中核化與凝結為由整體低揮發性產物貢獻之擬合結果, 實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布, 虛線為模擬結果, 圖標為初始臭氧濃度, 硫酸核化速率如圖 3-15, 整體低揮發性產物核化速率如圖 3-27。	50
圖 3-27 : 假設模式中核化與凝結為由整體低揮發性產物貢獻所使用之核化速率。	50
圖 3-28 : α -萜烯與臭氧反應之概念圖, 其中包含與水氣、甲醇、亞硫酸水溶液之化學反應, 以及低揮發性物質經由核化與凝結形成氣膠之物理過程。	51

表目錄

表 2-1 : 盒子模式計算使用之化學反應式及反應速率常數, 溫度為 298 K, 壓力為 1 atm。.....	52
表 3-1 : 在乾氣流環境中, 改變初始臭氧濃度之 SMPS 測量結果。.....	52
表 3-2 : 在不同初始臭氧濃度之環境中, 改變相對濕度之 SMPS 測量結果。.....	53
表 3-3 : 在初始臭氧濃度為 0.112 ppm 之環境中, 加入 3900 ppm 之甲醇的 SMPS 測量結果。.....	54
表 3-4 : 以初始臭氧濃度為 0.046 ppm 之狀態為基礎, 加入 SO ₂ 或調高初始臭氧濃度之 SMPS 測量結果, 初始 α -蒎烯濃度為 15.4 ppm。.....	54
表 3-5 : 以初始臭氧濃度為 0.046 ppm 之狀態為基礎, 加入 SO ₂ 或調高初始臭氧濃度, 經過管壁修正之實驗值與粒徑譜模式模擬之結果的比較, 初始 α -蒎烯濃度為 15.4 ppm。.....	54
表 3-6 : 粒徑譜模式中, 使用不同參數假設值並進行擬合之各項數值設定。.....	55

第一章 前言



1-1 簡介

空氣中的懸浮微粒稱之為氣膠(aerosols)，氣膠對於全球大氣、水文與生物圈都分別扮演著非常重要的角色，這些氣膠粒子的粒徑大多分布在數奈米到數十微米之間。

從氣膠來源與形成方式可以區分為原生氣膠(primary aerosols)與衍生氣膠或二次氣膠(secondary aerosols)。原生氣膠的性質為粒子直接排放到大氣中，通常粒徑較大；近地表常見的原生氣膠包括海沫、沙塵以及生物排放的花粉、孢子等等，另外因人為工業、居住、運輸、能源生產、生質燃燒的排放也是重要的原生氣膠來源(Streets et al., 2003)。衍生氣膠則是透過大氣中的化學過程，使原排放為氣態的物質反應形成固態或液態的粒子，剛形成的粒子之粒徑較小，通常在數奈米以下。大氣之中常見的衍生氣膠是源自許多具有揮發性的有機物質(Volatile Organic Compounds, VOC)，這些物質在大氣中以氣態存在，而 VOC 排放至大氣後可能會經由光化作用或氧化作用形成低揮發性(low-volatility)有機物質，進而核化形成氣膠或凝結在既存粒子上使其成長(Laaksonen et al., 2008)。另外，含氮物質與含硫物質與對於氣膠的形成與成長有很大的影響；研究指出，硫酸、氨與水的多組份核化為大氣中產生粒子重要的過程(Boy & Kulmala, 2002)。

氣膠會藉由吸收、反射以及散射太陽光影響地球系統的輻射收支平衡，進而影響到全球氣候與大氣環流，這稱之為直接輻射效應(direct radiative effect)(Charlson et al., 1991)。另外，氣膠會影響成雲的過程以及降雨；大氣之中雲滴的形成主要是靠水氣與部分含有硫酸鹽及硝酸鹽的粒子之活化過程，而氣膠多寡會影響到形成雲滴粒子的數量以及大小，使降雨過程、強度與雲之生命期改變，除了降雨的改變會影響水文循環，雲之生命期改變又會導致輻射收支平衡受到影響，這稱之為間接輻射效應(indirect radiative effect)(Twomey, 1977)。

氣膠對於生物的影響也不可忽視，當大氣中氣膠濃度太高時，能見度會降低

(White & Roberts, 1977)，並且影響到交通安全，例如沙塵暴、霧霾或火山灰可能使機場因為飛航安全因素關閉。適當大小的氣膠會在吸氣時進入支氣管以及肺之中，其中有部分過氧化物可能扮演活性氧類(reactive oxygen species)的角色，使體內氧化與抗氧化作用失衡，造成氧化應激(oxidative stress)，最終導致疾病發生(Badali et al., 2015; Verma et al., 2015)。

綜合以上之觀點，研究氣膠為人類必須面對且相當重要的議題，因此本研究透過實驗與模式，觀察有機氣體在不同條件下經由氧化作用形成氣膠的表現，並探討其背後之機制與原因。

1-2 文獻回顧

1-2.1 核化理論

當兩個分子互相碰撞，有機會結合在一起形成團簇，若其他分子再與此團簇碰撞，也有機會附著並使其成長，這稱之為核化。在對流層中，有日照時幾乎每個地方都在發生核化現象，這些粒子可能持續成長成雲凝結核，進而影響成雲過程以及輻射收支平衡(Kulmala et al., 2000)。判別核化的發生與否取決於核化速率，核化速率指的是在單位體積、單位時間可以成長到能夠穩定存在的團簇大小之粒子數量；一般認為核化速率在 $1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 以上時，可當成核化現象足夠顯著，並視為有核化的發生(Jackervoirol & Mirabel, 1989)。

若核化只依靠單一物種進行，需要非常高的過飽和度才會發生顯著核化；依照單一物種的核化理論，大氣中的水氣必須達到 400 % 飽和度才可能形成水滴，但這在實際環境中難以發生。當兩種以上的物種共同核化時，即使各物種對於本身沒有達到飽和，但若各組份濃度可超過其共同形成溶液之飽和值，就可能在較低飽和度時發生核化。過去的研究推測，大氣中的新生粒子很可能是靠著硫酸與水的雙組份核化所產生(Nilsson & Kulmala, 1998)，且其所需要的飽和度甚至可以低於 100 %，而這也可以解釋部分低對流層之核化現象。然而在某些情況下，觀測到的核化速率比硫酸與水的雙組份核化速率之理論值要快，這可能是有其他物

質，如氨氣，參與系統中，進行多組份之核化(Korhonen et al., 1999)，而考慮多組份核化之核化速率會較貼近現實之觀測結果。



1-2.2 VOC 對於新生粒子之影響

大氣中可透過氧化或光化反應產生衍生氣膠的氣體稱之為前驅氣體 (precursor gas)，其中前驅氣體又可以分成無機物與有機物；無機物例如二氧化硫及氨氣等，對於衍生氣膠之貢獻已經有許多研究成果(Kulmala et al., 2000; Sipila et al., 2010)，但相對而言對於有機物之認識與研究還存在許多不確定性並有待科學界作進一步的探討。有機前驅氣體中 VOC 為非常重要的一環，生物源 (biogenic) 排放的 VOC，稱之為 BVOC，除去甲烷後佔了總 VOC 排放的 75% 以上，遠遠超過人為源的排放。以質量比例來說，近一半的非甲烷 BVOC 排放為異戊二烯 (isoprene, C_5H_8)，另外約 11% 為單松烯類 (monoterpenes, $C_{10}H_{16}$)，而單松烯類中又有約 25% 為 α -蒎烯 (α -pinene)、16% 為檸檬烯 (limonene) (Kanakidou et al., 2005)。雖然異戊二烯在 BVOC 中所佔的比例較高，但是在估算其形成衍生氣膠之貢獻仍有非常大的不確定性，所以較多研究是著重於單松烯類而非異戊二烯。單松烯類多由植物排放，大氣之中主要會與臭氧、OH 自由基反應而形成較低揮發性之產物，並有可能核化形成二次有機氣膠 (secondary organic aerosol, SOA) 或凝結使其成長；許多實驗結果指出單松烯類，尤其是 α -蒎烯，是形成 SOA 的重要來源之一 (Saathoff et al., 2009)。

1-2.3 實驗室研究

Kamens et al. (1999) 的研究中在無照光反應腔內加入 α -蒎烯與臭氧，並觀察到粒子生成的現象；他們推測為 α -蒎烯與臭氧反應後產生了可能存在於氣態或液態之低蒸氣壓的混合產物，有些產物之蒸氣壓夠低並足以發生自成核化 (self-nucleation)，也有些產物可凝結於既存粒子之表面上，其最終測量到的氣膠產物質量約為參與反應之 α -蒎烯質量的 20 - 40 %。

在 Zhang et al. (2015) 的研究中進一步提到， α -蒎烯與臭氧反應後會先形成克


里奇中間體(Criegee Intermediate, CI)，CI 進行分解反應形成初階產物並同時產生 OH 及 HO₂ 自由基，這些自由基會和初階產物反應使產物氧化程度提高、飽和蒸氣壓下降，另外 OH 自由基也同時會直接與 α -蒎烯進行反應，最終會形成多種揮發性較低的產物，本研究統稱這些揮發性較低的產物為次階產物，而次階產物在適當條件下有可能經由核化與凝結形成氣膠。另外，Zhang 等人對於 α -蒎烯與臭氧反應產生的低揮發性物質進行了分析，發現這些低揮發性物質之組成大部分為碳數 8 到 10 之半揮發性有機物(SVOC)，少部分為碳數 15 到 19 之極低揮發性有機物(ELVOC)。

目前認為 α -蒎烯與臭氧反應產生之 OH 自由基在形成氣膠之過程中扮演了關鍵的角色，且很可能是森林區域觀測到 OH 自由基反應的來源之一(Zhang & Zhang, 2005)。Jonsson et al. (2008)的研究除了 α -蒎烯與臭氧，還加入了 OH 移除劑(OH scavenger)；此實驗中，加入 OH 移除劑後產生之粒子的數量與質量濃度約是無移除劑的十分之一，推測是因無移除劑時 OH 自由基會與 α -蒎烯和其他產物反應形成氣膠，由此結果可見 OH 自由基在 α -蒎烯與臭氧之反應產生粒子的過程中扮演重要角色。

Jonsson et al. (2006)整理了水氣對於 α -蒎烯與臭氧反應之影響，實驗結果為粒子之質量濃度隨相對濕度可能增加或是不變，而粒子之數量濃度隨相對濕度則可能增加、不變或減少，推測水氣可能會影響粒子吸水、氣態物質的反應、HO_x 的化學反應、凝結與液態化學等等。然而在不同實驗設備與條件下，各研究並無統一的結果，對於水氣的影響直到目前都還是一個待研究的議題。

1-3 研究動機

從上述內容可知， α -蒎烯與臭氧的反應為大氣中 SOA 重要的來源之一，而探討此反應之相關機制為不可忽視的議題。圖 1-1 為模式中台灣的 α -蒎烯排放量，因 α -蒎烯大多是由植物排放，又因近地面臭氧濃度會隨時間與地點有不同變化，在估算 SOA 方面，了解臭氧濃度對於此反應的影響是必要的。另外，水氣在此



反應中的角色目前尚未明確，而特別是台灣又時常處在高濕度的環境，所以水氣對於地區性的粒子生成與成長有何影響須有更進一步的探討。在 OH 自由基影響方面，加入 OH 移除劑也在實驗中進行以驗證 OH 自由基為 α -萜烯與臭氧反應形成氣膠之主要反應機制。此外，在人為排放影響氣膠生成部分，以往的實驗都著重於硫酸與水的雙組份核化，而若將人為排放之二氧化硫加入 α -萜烯與臭氧的反應中，粒子生成現象是否改變也是值得觀察的重點。本研究將以實驗方式觀察 α -萜烯與臭氧在不同環境中因上述各項變因所造成之新生粒子現象的變化，並希望了解關於此現象的可能原因。

本研究依據 Kamens et al. (1999)與 Zhang et al. (2015)之概念，將 α -萜烯與臭氧反應簡化如圖 1-2 所示，雖然目前科學界在 VOC 化學反應產生低揮發性物質的過程已經有許多研究成果，不過大氣是一複雜系統，在有其他物質參與系統時的反應，以及後續形成氣膠的過程都仍有許多未知及需要探討之處；因此，本研究在探討不同條件下導致新生粒子現象改變之關鍵因素，將使用氣相化學盒子模式(Box model)模擬此反應在不同環境下產生之氣膠量變化的原因，並使用粒徑譜模式(Particle spectral model)模擬其產生的粒徑分布，進而了解影響此反應之關鍵機制以及形成氣膠之物理化學過程及性質參數，且對於含硫物質在核化現象的影響能有更深入的觀點。

第二章 研究方法

本研究以實驗觀察 α -蒎烯與臭氧反應的新生粒子現象並使用簡化的氣相化學盒子模式與粒徑譜模式，模擬反應之產物量變化與核化、凝結的過程，並與實驗結果比較，進而探討相關的機制。 α -蒎烯於本實驗之中為過量試劑，其初始濃度為設定因子。實驗分為四部分，第一部分為在乾燥系統中改變初始臭氧濃度並觀察新生粒子隨初始臭氧濃度的改變；第二部分為固定初始臭氧濃度，但改變系統之相對濕度，並觀察新生粒子濃度隨系統相對濕度的改變；第三部分為將甲醇蒸氣加入系統，並觀察加入 OH 移除劑對於此反應之影響；第四部分為將二氧化硫蒸氣加入系統，並觀察人為排放對於新生粒子之影響。

2-1 實驗設計

實驗裝置如圖 2-1 所示，其中包含乘載氣流供應裝置、 α -蒎烯供應裝置、臭氧供應與定量裝置、相對濕度控制裝置、臭氧與水氣移除裝置與粒子測量裝置。乘載氣流首先在系統前端分成四個管路，每個管路都使用電子質量流量控制器 (Digital mass Flow Controller, DFC) 控制其氣體流量，並分別攜帶臭氧、乾空氣、濕空氣或甲醇蒸氣或二氧化硫蒸氣、 α -蒎烯蒸氣，接著四管氣流匯合並視為反應開始進行；為控制總流量以利於粒子測量裝置需求，在氣流匯合處下游有設置一個多餘氣流的出氣口，在排除多餘氣流後，主氣流進入一擴散式乾燥管，管內含有水氣移除劑與臭氧移除劑，目的為降低氣流中的相對濕度及臭氧濃度，此時視為反應終止，從反應開始到終止約經過 60 秒；離開乾燥管之氣流經過 12 秒後通入粒子測量裝置，即得到氣膠的粒徑分布，並可推得粒子之數量與質量濃度的資料。本實驗在室溫下進行，溫度為 298 ± 2 K。

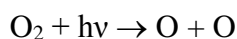
2-1.1 主要乘載氣流供應

實驗所使用的乘載氣流為由空氣產生器 (FT-IR purge gas generator, Parker) 所過濾之高壓空氣，氣流內的二氧化碳、水氣與氣膠大多減少至可測量範圍以下；

例如此氣流之相對濕度低於偵測極限，視為相對濕度小於 1% 之乾空氣；而氣流在偵測範圍內之既存粒子數少於 15 cm^{-3} ，相對於環境或實驗所得的粒子數很少，可視為初始氣流內無既存粒子存在。進入系統之氣流的總流量在臭氧、水氣及甲醇之實驗為 1.6 lpm (每分鐘之公升數)，而在 SO_2 之實驗為 2 lpm。

α -蒎烯蒸氣供應為乘載氣流通入裝有 α -蒎烯液體的瓶子內，氣流吹拂液面帶出含有 α -蒎烯蒸氣之空氣，因希望穩定控制 α -蒎烯飽和蒸氣壓不要太高，瓶身浸入冰水進行冰浴以降低 α -蒎烯之蒸氣壓並控制在攝氏 0 度。此氣流流量為 0.02 lpm，因流量小可視為液氣馬上可達到平衡，氣流帶出的氣體為 α -蒎烯在攝氏 0 度之飽和蒸氣；計算系統之初始 α -蒎烯濃度在總流量 1.6 lpm 時為 19.3 ppm，在 2 lpm 時則為 15.4 ppm。本研究所使用的 α -蒎烯濃度相對於真實大氣之濃度高了數個量級，主要是為了能在有限之實驗時間內(72 s)看到粒子生成的現象；大氣中的 α -蒎烯濃度會受到植物排放與光化、氧化反應等因素影響，觀測值約為 1 到 10 ppb 之間(Riba et al., 1987)。

臭氧供應為乘載氣流通入一含有紫外光源之臭氧產生器內，經由波長 185 nm 之紫外光照射空氣中的氧氣，會進行以下反應：



氣流通過臭氧產生器後即含有臭氧，接著含有臭氧的氣流進入紫外光-可見光光度計(UV-1700, Shimadzu)中，利用臭氧吸收波長 254 nm 紫外光之特性，對氣流照射波長為 254 nm 的紫外光並在後端測量光強度的吸收，計算光之削弱程度後以比爾定律推知此氣流內的臭氧濃度，所使用之比爾定律計算法為：

$$A = \varepsilon \times b \times c$$

其中 A 為吸光度， ε 為吸光係數($1.15 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecules}^{-1}$)，b 為光徑長(10 cm)，c 為臭氧濃度。此氣流之流量為 0.08 lpm，而系統初始臭氧濃度控制在 0.04 - 0.12 ppm 之間。由於估計臭氧濃度之光度計在測量時會在固定範圍內震盪，取其四分

位差為誤差範圍，其結果為 ± 0.005 ppm。實驗所使用的臭氧濃度與環境觀測值是相當的。



2-1.2 相對濕度控制及其他氣體的供應

在濕度的控制上，DFC 3 控制的乘載氣流通入裝有去離子水之瓶子並帶出濕空氣(圖 2-1)，氣體僅通過液體表面將蒸氣帶出，然後與 DFC 2 控制之乾空氣混合，兩管流量和為 1.5 lpm 或 1.9 lpm，系統的相對濕度由乾、濕氣流的比例控制。四管氣流匯合後，測量總氣流之相對濕度，於本實驗中系統相對濕度控制在小於 1 %、36 % 及 54 %。

甲醇與 SO_2 供應為更換相對濕度控制裝置之瓶內溶液，並進行冰浴以控制蒸氣壓。甲醇供應為流量 0.16 lpm 之乘載氣流通過含有甲醇溶液的瓶子，系統初始甲醇濃度估算為 3900 ppm。 SO_2 供應為流量 0.05 lpm 之乘載氣流通過含有亞硫酸水之稀薄溶液的瓶子， SO_2 的蒸氣壓計算必須使用亨利定律：

$$C = k \times P$$

其中 C 為 SO_2 之重量莫爾濃度，k 為 273K 時 SO_2 之亨利常數($3.1 \text{ mol bar}^{-1} \text{ kg}^{-1}$)，P 為 SO_2 之分壓。在 SO_2 實驗中，我們發現加入 SO_2 會導致粒子數量與質量的大幅度上升，因此在實驗階段選擇使用較大的總流量(2 lpm)以稀釋並降低初始反應物濃度，以避免粒子生成過多而超出測量儀器之負荷量；系統在無 SO_2 之情況為乾乘載氣流，而若有 SO_2 參與時，本實驗之亞硫酸水溶液重量百分率濃度為 0.005 %，系統初始 SO_2 濃度估算為 6.3 ppm，相對濕度約為 2.5 %。

SO_2 實驗分成三個部分，第一部分為無 SO_2 之低濃度臭氧，第二部分為加入 6.3 ppm 之 SO_2 並維持低濃度臭氧，第三部分為無 SO_2 但調高臭氧濃度，使測量的氣膠質量濃度趨近於第二部分之值(詳見 3-4 節)。

2-1.3 粒子測量裝置

本研究以掃描式電動度粒徑分析儀(Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS, TSI, Inc., USA)測量氣膠之粒徑分布，SMPS 系統包含電力篩選儀(Electrostatic

Classifier, EC, Model 3080, TSI, Inc., USA)與超細微粒凝結核計數器(Condensation Particle Counter, CPC, Model 3076, TSI, Inc., USA)。氣流進入此系統時，粒子先經過電荷中和器(Aerosol Neutralizer, Model 3077, Kr85, TSI, Inc., USA)，使氣膠粒子之帶電趨近波茲曼分布，即趨近 90%的粒子只帶一個電子，再讓氣膠進入差分移動性分析儀(Differential Mobility Analyzer, DMA, TSI, Inc., USA)，DMA 提供電場使帶電粒子產生位移，並利用不同質荷比的粒子在電場下位移幅度不同之特性篩選出特定粒徑範圍的粒子，接著進入 CPC 計算氣膠之數量進而得到氣膠粒徑分布資料。因本實驗之粒子主要為較小的新生粒子，所以使用 nano DMA (Model 3085)配合 0.3 lpm 微粒氣流(sample flow)與 3 lpm 鞘流(sheath flow)，在此設定之下可篩選的粒徑範圍是 4 - 156 nm 之間。

由於光學計數器無法測量太小的粒子，含有氣膠粒子的氣流通入 CPC 後先進入一含有正丁醇氣體之管路，此管路溫度控制在攝氏 37 度；氣流與正丁醇氣體充分混合後進入溫度為攝氏 10 度的管路，使正丁醇凝結在粒子表面，並成長到可供計數器測量的大小，接著這些已成長之較大的粒子通過光束並散射光線，最後使用光學偵測器偵測氣流中的粒子數目，配合前述的篩選粒徑過程即可得到氣膠之粒徑分布。由已知的粒徑分布可以得到氣膠之總數量濃度，而再假設粒子之密度即可得到氣膠之總質量濃度，本研究所假設之氣膠密度與模式設定值同為 1.25 g cm^{-3} (詳見下文)。

2-2 模擬方法

為了探討本實驗加入的各項物質如何影響生成之氣膠量，本研究使用氣相化學盒子模式模擬 α -蒎烯與臭氧之反應，再加上與水氣、甲醇、 SO_2 的可能反應途徑(Archibald et al., 2011; Jimenez et al., 2003; Li & McKee, 1997)，計算出次階產物的質量濃度，再經由模擬推估氣膠的質量濃度，並與實驗資料比較。

因本研究之盒子模式考慮的物理量為物質之質量，無法充分解釋在同樣總質量的氣膠是由多數小粒子還是少數大粒子所貢獻，所以在粒徑分布方面參考

Hinds (1999)之核化與凝結過程，以盒子模式算出的產物濃度隨時間的變化量為基礎，使用粒徑譜模式模擬氣膠之粒徑分布，並探討核化速率與凝結速率對於粒徑分布的影響。



2-2.1 氣相化學盒子模式設定

此盒子模式考慮了系統中氣態物質的化學反應，並以 Matlab_R2012a 程式進行計算，圖 2-2 為模式之流程，其中 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 視為同一種次階產物，各反應的反應速率列於表 2-1。此模式將所有次階產物都當成同一種物質處理，但並非所有次階產物都具備足夠低之蒸氣壓以形成氣膠，所以定義一參數 Pr (Products ratio)：

$$\text{Pr} = \text{低揮發性產物量/次階產物量}$$

式中低揮發性產物為系統中參與氣膠之形成與成長的物質，其性質為氧化程度較高或是碳數較多，並在本實驗條件下有可能達到飽和；而相對之高揮發性產物比例即為 $1-\text{Pr}$ ，此部分為存在於氣態的產物，且不參與氣膠態的反應。Pr 的物理意義為系統中平均之產物對於氣膠質量的貢獻程度，在理論上 Pr 會隨著產物之平均氧化程度而變化。本模式假設當低揮發性產物超過飽和狀態時，所有過飽和的蒸氣都會形成氣膠，因此假設系統中低揮發性產物在平衡狀態下之平均飽和蒸氣壓值為 C_{vp} (Critical vapor pressure)，而若依照前人研究結果，此值會較接近產物中相對比例較多之 SVOC 的飽和蒸氣壓。藉由已知的反應速率計算產物量之後，配合 Pr 與 C_{vp} 即可估算出系統中的氣膠產量，並與實驗資料進行擬合可以得到較合理的 Pr 與 C_{vp} 之值。

根據乾氣流條件下得到 Pr 與 C_{vp} 後，可在盒子模式加入自由基與水氣、甲醇與 SO_2 之各項反應，並且得到不同條件下的次階產物量，進而可計算加入物種對於生成氣膠質量濃度的影響，並與實驗資料比較以解釋不同條件下之關鍵反應機制。

因本盒子模式為簡化模式，在一個模擬中使用一個平均之產物為代表，然而

產物可能在不同反應物濃度下有不同的特性，因此本研究進行了不同初始臭氧濃度區間之模擬與擬合，分別為低初始臭氧濃度模擬(0.050 ppm 到 0.090 ppm 區間之模擬，簡稱 LCS)與高初始臭氧濃度模擬(0.091 ppm 到 0.120 ppm 區間之模擬，簡稱 HCS)，並可以得到各自的 Pr 與 Cvp。

模式中假設產物之分子量為 185 g mole^{-1} (Engelhart et al., 2008)，密度為 1.25 g cm^{-3} (Lee et al., 2006)，反應時步(time step)為 0.3 秒，反應時間為 60 秒。

2-2.2 粒徑譜模式設定

為了進一步探討核化與凝結速率對於氣膠形成和成長的影響，此部分研究使用簡化之粒徑譜模式模擬本系統之核化與凝結，並嘗試解釋部分實驗觀察到的現象，計算部分在 Matlab_R2012a 程式中進行，模式流程如圖 2-3。本模式將每個時步產生之粒子區分為不同的 Bin，在 Bin 中存取數量、粒徑與組份等數值，不同粒徑之粒子會隨著時間成長，但計算過程中各 Bin 之間不會分裂或合併，其粒子數量也不會改變，最後每個 Bin 經資料處理並將結果以 SMPS 之粒徑範圍呈現，即可得到最終之粒徑分布。粒徑譜模式使用的輸入資料為盒子模式的輸出資料，並根據過去之研究假設低揮發性產物為 ELVOC 與 SVOC，其中 ELVOC 總量為 SVOC 之 10 %；若系統中有 SO_2 參與，盒子模式輸出之硫酸也會被考慮進粒徑譜模式中。

在核化部分皆假設 critical embryo 之半徑為 2 nm (Weber et al., 2001)，在無 SO_2 情形下 ELVOC 為進行核化的物質並會凝結在既存粒子上，SVOC 則只會凝結在既存粒子上而無核化效應，粒子表面蒸氣壓為考慮活性與曲率效應之結果，其中假設粒子為理想溶液，即活性為每組份之個別莫爾分率，而密度與表面張力皆為常數(本研究暫時以水的表面張力進行計算)；在有 SO_2 之情形下硫酸與水為進行核化的物質，critical embryo 中硫酸與水的莫爾比例由 Chen et al. (2013)之計算結果簡化為定值 1 : 2；因 ELVOC 濃度在此實驗偏低，核化後只考慮硫酸與 SVOC 之凝結而不計算 ELVOC 之凝結，硫酸的活性考慮兩部分，其一為能使

critical embryo 維持液氣平衡之計算值，此部分假設不隨液滴成長時各組份的濃度改變而變化，其二為硫酸水溶液佔液滴之莫爾分率，而 SVOC 的活性只考慮其本身佔溶液之莫爾分率，並假設硫酸的解離程度不會隨著液滴之大小與組份而變化。

核化速率為透過 SMPS 測量的粒子數量進行估計，並測試與調整至可模擬出較接近實驗觀測粒徑分布之結果，而凝結速率則是使用 Hinds (1999) 中凝結成長章節之計算法，在速率式加入修正項 ϕ ：

$$\phi = (2\lambda + d) / (d + 5.33(\lambda^2/d) + 3.42\lambda)$$

其中 λ 為氣體平均自由路徑(0.066 μm)， d 為粒子粒徑(μm)。此項是考慮較小的粒子之質量傳送主要由氣體動力過程主導所作的修正，會使小粒子凝結過程之計算較慢，而本實驗之粒徑分布($< 0.1 \mu\text{m}$)屬於必須考慮此修正項的範圍。另外在凝結計算中也加入了 α (駐留係數)修正，硫酸之 α 為 0.65(Jefferson et al., 1997)，而 ELVOC 與 SVOC 之 α 尚未有明確之文獻記載，本研究以 0.45 為其假設值進行計算，但仍具有相當的不確定性。

SVOC 之飽和蒸氣壓是以盒子模式之 C_{vp} 為基礎而調整並與實驗資料擬合後得到之值，在 LCS 與 HCS 的結果有所差異。本部分之資料擬合為藉由調整各項參數值來得到與觀測的粒徑分布較接近之結果，模式中產物之分子量、密度、反應時步與盒子模式相同，模擬時間則為 72 秒。

因為目前對於 VOC 系統的了解有限，此模式之參數與物理過程皆使用了許多假設，在 3-6 節中我們將調整部分假設而未知的參數並進行擬合，藉由在不同參數值下擬合的結果，希望得到各項參數之較合理的範圍。經由簡化之粒徑譜模式可以估計出本系統中硫酸與 ELVOC 的核化速率，並對於盒子模式無法模擬之粒徑分布提供可能的解釋。

2-3 管壁修正

小粒子因布朗運動較強，有可能在形成之後黏附在實驗之管壁上，造成測量到粒子與實際產生之間的差距，所以本研究對於 SMPS 觀測到的粒徑分布做了修正(Wall Loss Correction, WLC)，並在模式模擬部分套用修正後的資料，以得到較準確之結果。修正方法為使用 Hinds (1999)中布朗運動及擴散章節之參數法，定義一無因次參數 μ ，進而得到粒子之穿越率(Penetration, P)：

$$P = 1 - 5.5 \mu^{2/3} + 3.77 \mu, \text{ for } \mu < 0.009$$

$$P = 0.819 \exp(-11.5 \mu) + 0.0975 \exp(-70.1 \mu), \text{ for } \mu \geq 0.009$$

其中 $\mu = DL/Q$ ，D 為粒子之擴散係數，L 為管路長度，Q 為系統流量(0.3 lpm)。擴散係數在本研究粒徑範圍內之值如圖 2-4；由於單一粒子隨時間成長對於穿越率的變化過於複雜且難以估計，所以本研究只簡單考慮給定粒徑的粒子通過管路之穿越率。圖 2-5 為本實驗條件下之管壁效應估計，雖然本系統管路總長度為 3 公尺，但考慮到粒子可能在管路前、中、後段形成，採用折衷的 1.5 公尺為本研究之有效管壁長度。由此方法配合觀測資料即可推估系統中未經管壁削減的粒子數量，以估算實驗與理論之間的誤差。

第三章 實驗結果與討論



3-1 臭氧濃度之影響

圖 3-1 為在不同初始臭氧濃度下的粒徑分布。由圖中可以看到無臭氧時幾乎沒有量測到粒子，這個結果表示系統中只有 α -蒎烯時幾乎沒有既存粒子存在，另外在無 α -蒎烯但加入臭氧之結果也相同(圖未示)，這說明了當系統中加入 α -蒎烯和臭氧時所測量到的粒子並不是單純由 α -蒎烯或臭氧本身提供，而是藉由這兩種氣體之反應所產生的粒子。在臭氧濃度較低時，生成的粒子較小且較少，而隨著初始臭氧濃度增高，粒子生成現象也越趨明顯，粒子數量與整體粒徑都會隨初始臭氧濃度增加；此結果與本系統中臭氧為限量試劑的條件符合，而藉由控制臭氧濃度可以讓新生粒子現象有顯著的改變。

不同初始臭氧濃度的氣膠粒徑分布之實驗數據列於表 3-1。在有臭氧參與的條件下，本研究最低初始臭氧濃度為 0.043 ppm，此時系統中測量到的氣膠數量濃度為 $5.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ ，而質量濃度為 $0.035 \mu\text{g m}^{-3}$ ；實驗之最高初始臭氧濃度為 0.120 ppm，此時氣膠數量濃度為 $6.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ，質量濃度為 $43.6 \mu\text{g m}^{-3}$ 。從此項實驗數據可以知道在有臭氧參與時，最高初始臭氧濃度約為最低初始臭氧濃度的 3 倍，而最高與最低之氣膠數量濃度差約 100 倍、質量濃度差約 1000 倍。

當初始臭氧濃度從 0.043 ppm 上升到 0.056 ppm 時，氣膠數量濃度從 $5.2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ 上升至 $6.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ，增加約 10 倍；而質量濃度從 $0.035 \mu\text{g m}^{-3}$ 上升到 $1.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ，增加約 30 倍。不論是氣膠之數量或質量，在初始臭氧濃度 0.043 ppm 到 0.056 ppm 之區間的增加幅度皆為本實驗之最大值，這暗示了此區間之氣態產物可能達到了飽和並開始有明顯的核化與凝結，才會導致大量之氣態產物在此區間內形成氣膠。圖 3-2 為在不同初始臭氧濃度下的氣膠質量濃度；圖中顯示當初始臭氧濃度小於約 0.05 ppm 時，系統中測量到的氣膠質量濃度在本實驗尺度下非常不明顯，而當初始臭氧濃度上升時，氣膠質量濃度有非線性之增加趨勢。

綜合以上的實驗觀測結果，我們可以得到兩個結論：第一為在本實驗情況需

要一初始臭氧濃度門檻(0.05 ppm)才能測量到較明顯之氣膠質量；第二為隨初始臭氧濃度提升，氣膠質量濃度增加趨勢越大。關於此現象的原因，我們推測在不同初始臭氧濃度時，除了產量之差異，產物的氧化程度可能不一致而有不同的揮發性，進而影響到氣態產物形成氣膠之質量差別。在太低的臭氧濃度下之核化速率太慢，導致於產生的粒子數量較少，且低揮發性產物的濃度也不夠高，導致凝結現象較不明顯，所以測量到的氣膠數量不多且為較小的粒子，其質量濃度也非常低；當初始臭氧濃度大於 0.05 ppm 時，氧化已達到一定程度，總低揮發性產物產生率夠快並有較明顯之核化與凝結現象，而隨初始臭氧濃度上升，有較多的表面可促進凝結，導致氣態產物大量消耗並生成較多且較大的氣膠，因此氣膠質量濃度也隨之增加。


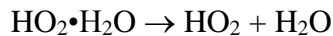
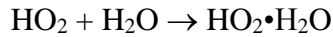
模式模擬部分，在 60 s 的反應時間下， α -蒎烯大約只消耗了 1%，而臭氧消耗了超過 90%，這說明可以藉由控制臭氧濃度而使本系統之新生粒子現象有顯著的改變。在自由基的反應部分，根據氧化來源不同而對於次階產物之貢獻的模擬結果為 OH 自由基氧化佔了 62%、HO₂ 自由基氧化佔了 38%，我們推測 OH 自由基在此反應之中扮演了相當重要的角色，並有可能成為森林區域之大氣中 OH 自由基重要的來源之一。在產物量方面，首先將測量到之粒徑分布進行管壁修正，再計算修正後的氣膠質量，結果如圖 3-3；由於本實驗產生之氣膠的質量主要是由大於 25 nm 之粒子貢獻，而從圖 2-5 可看到此範圍粒子的穿越率在 85% 以上，導致氣膠質量濃度經過修正後約增加了 4 - 10%，但此結果還具有相當的不確定性(詳見 3-6 節)。根據修正後之質量濃度，圖 3-4 為 LCS 之模擬結果，其 Pr 為 $2.5 \pm 0.3\%$ ，而 Cvp 為 $(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-9}$ bar；圖 3-5 為 HCS 之模擬結果，其 Pr 為 $15.9 \pm 0.7\%$ ，而 Cvp 為 $(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-8}$ bar。由模擬結果可以發現，在低濃度臭氧時產物中低揮發性物質比例較低，且平均蒸氣壓也較低，而高濃度則反之；對於在不同初始臭氧濃度的低揮發性產物量與性質有所不同，我們推測是因系統中氧化劑之濃度不同，導致產物之平均氧化比例與程度並不一致，而這也

間接反映此系統為一個複雜的混和物質系統，產物可能會經過數次氧化反應而形成不同揮發性之低揮發性產物。在不同區間得到的 Pr 與 Cvp 可以提供後續改變化學反應之氣膠質量估計，並且驗證在不同狀況下之關鍵反應途徑，而本研究將以乾氣流條件的 Pr 與 Cvp 當成各區間之控制變因，進而進行之後加入水氣、甲醇與 SO₂ 的模擬過程。

3-2 水氣之影響

過去的研究指出， α -蒎烯與臭氧反應的新生粒子現象可能會受水氣影響 (Jonsson et al., 2006)，而本部分實驗改變了系統之相對濕度，並觀察氣膠之粒徑分布、數量、質量濃度等實驗結果。圖 3-6 與圖 3-7 為初始臭氧濃度 0.056 ppm 與 0.120 ppm 的粒徑分布，分別代表在低與高濃度之臭氧下的實驗條件；由圖中可以看到加入了水氣之後，0.056 ppm 的粒徑分布整體變小而且變少，而 0.120 ppm 的粒子變少，但粒子之大小並沒有明顯之改變。圖 3-8 為在不同初始臭氧濃度與相對濕度下的氣膠質量濃度，而圖 3-9 為其標準化之結果，實驗數據列於表 3-2；其中可以看到當相對濕度從小於 1% 提高至 36% 以及 54%，氣膠的質量濃度會隨著相對濕度下降，而這與前人之研究結果並不一致；我們嘗試比較了與其他人之實驗條件差別，發現主要的差異為反應物濃度與反應時間。Jonsson et al. (2006) 之研究發現水氣會增加 α -蒎烯與臭氧反應的氣膠數量和質量濃度，但其實驗中的臭氧濃度為 α -蒎烯的兩個數量級左右，導致於氣膠的質量主要由 α -蒎烯濃度控制，且其反應時間較長，因此產物有充分時間與水氣作用；然而，在本研究中 α -蒎烯為過量試劑，因此可以與 α -蒎烯或其與臭氧產生之產物更進一步作用的反應物多寡才是此系統中決定氣膠質量的主要因素，且本研究反應時間較短，關鍵反應途徑很有可能與他人的實驗不同。

在過去關於 α -蒎烯與臭氧反應的研究指出，自由基為此反應很重要的氧化來源，而自由基主要又可以分成 OH 自由基與 HO₂ 自由基；Archibald et al. (2011) 之研究指出水氣與 HO₂ 自由基會進行下列反應：



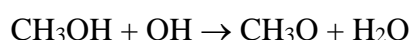
此反應導致於大氣中有一部份的 HO_2 自由基被儲存在 $\text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 複合物 (complex) 之中，使整體 HO_2 自由基對於其他物質的氧化作用降低，而且隨著水氣量越多，也會有越多部分的 HO_2 自由基會以 $\text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之形式存在。水氣與 HO_2 自由基的反應與本系統中的 HO_2 自由基反應途徑有高度相關，而且隨水氣量之趨勢也與實驗結果相似，因此我們加入了 Archibald et al. (2011) 的研究結果到盒子模式之中，結果如圖 3-10 與圖 3-11。在此假設水氣只會透過與 HO_2 自由基反應而影響產物量，而不影響產物之性質，即沒有改變模式的 Pr 與 Cvp。由模擬結果可以看到在加入水氣的情形下，預測的氣膠質量濃度皆下降，在幅度方面為 LCS 下降較少、HCS 下降較多，而實驗結果位於 LCS 與 HCS 之模擬範圍內。我們推測在本系統的反應物濃度下，產物之氧化程度為漸進式的改變，亦即產物之性質在低濃度較靠近 LCS 之結果，在高濃度則較靠近 HCS 之結果，而中間區域為轉換過程，因此實驗觀測結果落在 LCS 與 HCS 之預測範圍內。由此模擬結果顯示加入適當的反應機制配合模式模擬，可能可以解釋部分之 α -萜烯與臭氧反應與水氣的關係。

根據模式結果，在相對濕度設定為 0% 之條件下，可參與形成氣膠反應的自由基比例為 OH 自由基 62%、 HO_2 自由基 38%；相對濕度 36% 之條件下，OH 自由基為 66%、 HO_2 自由基為 34%，有 20% 之 HO_2 自由基儲存於 $\text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中；相對濕度 54% 之條件下，OH 自由基為 69%、 HO_2 自由基為 31%，有 27% 之 HO_2 自由基儲存於 $\text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中。這個結果顯示，可參與氧化反應的 HO_2 自由基會隨著相對濕度提升而減少，進而使產物之氧化程度減少，最終導致氣膠質量下降。



3-3 甲醇測試

在過去的研究中，OH 自由基一直被認為是 α -萜烯與臭氧反應中非常重要的產物與反應物，而 Jimenez et al. (2003)之研究中提出甲醇會與 OH 自由基反應並消耗 OH 自由基：



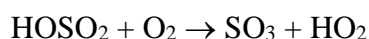
在歐庭維 (2014)之研究中也推論 OH 自由基對於新生粒子有一定的重要性，而在他的實驗中加入了甲醇後新生粒子現象即不再發生，推論也是因為 OH 自由基與甲醇反應而被消耗；因此本研究也藉由加入甲醇，驗證 OH 自由基在本實驗條件下的重要性。圖 3-12 為系統中加入甲醇前與加入甲醇後之粒徑分布，初始臭氧濃度為 0.112 ppm，甲醇之濃度為 3900 ppm，實驗數據如表 3-3。由圖 3-12 可以看到加入了甲醇後粒子生成現象明顯被抑制，這暗示了本實驗系統下大部分的粒子生成需要依靠 OH 自由基的氧化，同時也說明了 OH 自由基之氧化作用在本系統之反應濃度下扮演了關鍵的角色。在模式模擬方面，本部分之實驗屬於 HCS 之模擬範圍，因此使用 HCS 的 Pr 與 Cvp 加上甲醇之反應進行氣膠質量模擬，其結果為低揮發性產物並未達到足以產生氣膠之蒸氣壓，導致看不到氣膠生成的情形，而這也與實驗結果相似；我們推測實際上還是有少部分之低揮發性物質可以形成氣膠，但其濃度偏低，所以實驗只觀測到非常少量的粒子。根據盒子模式之結果，原本系統中有 62 %之自由基氧化過程為 OH 自由基所貢獻，而在加入了甲醇之條件下，OH 自由基之中有 79 %會與甲醇反應，使系統中之 OH 自由基大量消耗，最終造成產物量大幅下降而無顯著粒子生成。

3-4 二氧化硫對於新生粒子之影響

α -萜烯為自然源排放之 VOC 中對於 SOA 有相當重要之貢獻的物質，而人為排放對於 α -萜烯與臭氧反應的影響在過去並未有太多的研究，因此本研究加入了 SO_2 到系統之中，並觀察代表人為排放之 SO_2 對於本系統之粒子生成現象有何影響。由圖 3-13 與表 3-4 可以看到在低濃度臭氧且無 SO_2 的情況下，系統內

生成的粒子主要為少數之小粒子，接著分別加入 SO₂ 與提高臭氧濃度後，都可以觀察到粒子生成現象明顯的增加。在加入 SO₂ 之實驗，粒子粒徑膜的改變較不明顯，而提高臭氧濃度之實驗，粒子則有明顯的成長；雖然兩者之質量濃度皆相近於 6 μg m⁻³，但因 SO₂ 實驗的粒子較小，導致加入 SO₂ 實驗的總粒子數量約為提高臭氧濃度實驗的總粒子數量的 5 倍。


根據 Li and McKee (1997) 之研究，SO₂ 會與 OH 自由基進行反應，並且產生 HO₂ 自由基與硫酸：



在 α-蒎烯與臭氧之系統中，OH 與 HO₂ 自由基皆有助於低揮發性產物的生成，因此雖然 SO₂ 消耗了系統中的 OH 自由基，但是產生的 HO₂ 自由基可以使自由基之總量維持平衡。把 SO₂ 的相關反應式放入盒子模式後，其結果為低揮發性產物量並無明顯變化，而最終會多產生 0.35 ppb 之硫酸；如果不考慮硫酸對於粒子生成與成長的貢獻，由盒子模式預測之氣膠質量濃度在加入 SO₂ 之後並無明顯改變，但是這與實驗的觀測結果並不符合。

許多研究指出大氣中硫酸與水會進行雙組份核化並導致粒子數量的增加 (Nilsson & Kulmala, 1998)，而本系統中存在少量的水與硫酸，且也有粒子數量增加的情形，因此我們推測可能是 SO₂ 反應產生之硫酸造成實驗觀測的新生粒子增加現象。為了探討核化現象如何影響粒子生成，本研究使用了簡化之粒徑譜模式模擬此部分之粒徑分布，並希望得到本系統的核化速率。

根據 2-2.2 節的粒徑譜模式設定，首先模擬無硫酸的情形，藉由臭氧濃度 0.046 ppm 與 0.077 ppm 之實驗結果進行擬合，當 ELVOC 之核化速率如圖 3-14 時，模擬結果會較接近觀測結果，而此時 SVOC 的飽和蒸氣壓為 2.3×10^{-9} bar，此值與盒子模式中的蒸氣壓 1.5×10^{-9} bar 相近；接著在加入硫酸之情形下，當硫



酸與水的雙組份核化速率如圖 3-15 時，模擬結果會較接近觀測結果，綜合之模擬結果如圖 3-16、圖 3-17 與表 3-5。由模擬結果可發現，在低臭氧濃度時，因 ELVOC 濃度較低，導致核化出的粒子並不多，即產生之表面很少，進而使 SVOC 與 ELVOC 的凝結作用不明顯，消耗掉的 SVOC 與 ELVOC 比例都不高；高臭氧濃度時，ELVOC 核化出的粒子較多，進而促進 SVOC 有較大量之凝結，而 SVOC 之凝結又會導致 ELVOC 的活性下降，最終使 SVOC 與 ELVOC 皆有較快速之消耗；若加入了 SO_2 ，產生之硫酸也類似於高臭氧濃度之 ELVOC 有明顯的核化現象，但其核化速率更快，導致於最終的粒徑分布主要為多數的小粒子。

根據粒徑譜模式的模擬，除了可以得到較合理的核化速率外，還可以得到氣膠態之物質的比例。在無 SO_2 參與的情形，低臭氧濃度之氣膠中 SVOC 莫爾比例為 49%，而高臭氧濃度之氣膠中 SVOC 莫爾比例為 74%，此結果與 Zhang 等人的研究結果非常類似，即在氣膠質量濃度較大的情況下，SVOC 在氣膠中佔的比例越高，而 ELVOC 則反之；我們認為造成此現象之原因為剛核化的氣膠主要都是 ELVOC，需要 SVOC 之凝結才能有效的促進粒子成長，且氣態產物也是 SVOC 佔了大多數，導致大粒子中 SVOC 的比例較高。在加入 SO_2 的情形，氣膠中 SVOC 之莫爾比例為 47%，此結果是由於本系統濃度下有硫酸參與之核化速率大於 ELVOC 之核化速率，使含有硫酸的粒子大量生成，造成雖然氣膠質量濃度和高臭氧濃度之值差不多，但是氣膠中 SVOC 的比例卻低於高臭氧濃度之值。

根據實驗與模式的結果，我們推測硫酸在此系統中扮演促進核化的角色。當系統中存在硫酸時，粒子會大量的生成，並形成多量的小粒子；而若系統中沒有硫酸，就必須提高臭氧濃度使 ELVOC 之核化現象較明顯，此時 SVOC 之凝結主導了氣膠的生成，最終形成比例較多的大粒子。



3-5 實驗與模式小結

在本系統中 α -萜烯濃度遠大於臭氧濃度，即臭氧為限量試劑，因此藉由控制初始臭氧濃度可以使新生粒子現象有顯著改變，而氣膠的數量與質量濃度隨著初始臭氧濃度有上升之趨勢；當系統加入水氣，在相對濕度 36 % 及 54 % 之新生粒子現象都有些微下降之趨勢，而其中 54 % 的下降幅度較大；在甲醇測試中，加入甲醇導致新生粒子現象明顯被抑制，只能測量到非常少數的粒子；加入 SO_2 之實驗中，新生粒子現象大幅度增強，若與增加臭氧而得到之相近質量的氣膠比較，加入 SO_2 的實驗形成之氣膠的數量較多且粒徑較小。

從實驗與模式之比較，推測在不同初始臭氧濃度下形成的產物性質不盡相同，本系統濃度下產物的飽和蒸氣壓估計在 10^{-8} 到 10^{-9} bar 之間；水氣可能藉由 $\text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 複合物的形成影響系統中 HO_2 自由基之氧化途徑，估計最多有 27 % 的 HO_2 自由基儲存在複合物之中，而系統中產物的氧化反應因此減少，導致氣膠數量與質量濃度之下降；甲醇與 SO_2 皆會與 OH 自由基反應，甲醇估計消耗了 79 % 之 OH 自由基，且甲醇反應的產物對於新生粒子現象沒有幫助，因此甲醇會抑制新生粒子現象，而 SO_2 雖然消耗了 OH 自由基，但會產生同數量的 HO_2 自由基，使系統之總自由基量維持平衡，另外估計系統中還產生了 0.35 ppb 之硫酸，推測 SO_2 反應產生的硫酸會加速核化並增強新生粒子之現象。

3-6 綜合討論

以目前的管壁效應計算結果來看，小粒子的黏附比例較高，但小粒子所佔的質量比例較低，導致本系統之氣膠質量濃度在管壁修正後並無太大的差別。本研究只簡單計算不同粒徑之粒子的穿越率，但在實際情況中，粒子的粒徑會隨著時間而變化，即粒子的生成位置、成長速率皆會影響管壁修正之量值，而考慮粒徑變化之管壁效應與目前估計之管壁效應的差異還需要進一步的探討。

在盒子模式預測氣膠質量的部分，我們假設加入水氣之產物的 Pr 與 Cvp 與乾氣流之結果相同，然而文獻(Jonsson et al., 2006)指出水氣的參與可能會使反應

機制有所改變，因此我們推測水氣除了會和 HO₂ 自由基反應，也可能改變產物性質，即模式的 Pr 與 Cvp 需要修正，而此部分還有待更明確之研究結果以提供修正方向。本研究之模式中可以看到水氣與 HO₂ 自由基的反應對於氣膠的影響，也說明此反應具有一定的重要性，但目前此反應在許多大氣模式中尚未被考慮，我們認為本研究之結果可以提供大氣應用方面的參考。

粒徑譜模式在本研究的應用主要是在 SO₂ 實驗之反應物濃度條件下，而我們嘗試使用相同係數去模擬 19.3 ppm 之初始 α -蒎烯濃度的粒徑分布，結果如圖 3-18；在氣膠數量方面都與實驗觀測結果相近，但是粒徑與質量方面皆小於實驗值，尤其在 0.118 ppm 臭氧濃度的結果差了最多。我們參考盒子模式之 Pr 與 Cvp 概念，調整 0.118 ppm 臭氧濃度的 SVOC 量至 5 倍，且飽和蒸氣壓上升到 1.5×10^{-8} bar，即可得到較接近實驗的數量與質量濃度，模擬結果如圖 3-19。此結果可以與盒子模式的結果相呼應，即在高臭氧濃度下，產物中低揮發性物質之比例較多，且蒸氣壓較高；另外我們根據調整之結果推論，低揮發性產物中增加的比例主要為 SVOC，而 ELVOC 的比例可能沒有太大的變化。在產物蒸氣壓方面，由盒子模式與粒徑譜模式的 SVOC 蒸氣壓估計約在 10^{-8} 到 10^{-9} bar 之間，而這與 Kurtén et al. (2016) 的模式計算結果(10^{-8} 到 10^{-10} bar)相符合，因此推論本研究的模式與目前的文獻仍相符。

本研究的粒徑譜模式考慮之系統為簡化系統，我們並不清楚硫酸是否會與有機物質進行多組份核化，所以目前只考慮硫酸與水的雙組份核化；在相同溫度與壓力之下，若假設硫酸與水的濃度為影響核化速率之唯一因素，本研究計算出的核化速率遠超過其他研究(Ball et al., 1999)在同樣硫酸與水量之觀測的核化速率，我們推測本系統中產生的有機物對於硫酸與水之核化可能有正面的影響，而同理在大氣中是否能看到此現象也值得進行更多之研究探討。另外，在本實驗中硫酸的產生必須依靠 α -蒎烯與臭氧產生之 OH 自由基的氧化過程，導致本系統的複雜程度較高，與 Ball et al., (1999)之系統並不完全一致，且系統中還可能存在我們

尚未考慮的物理與化學過程，因此本研究所推論的結果還需要更多關鍵之證據。在粒子成長部分，模式並沒有考慮水氣之凝結與碰撞作用，這對於粒子表面蒸氣壓計算會造成一定的誤差，因此本研究中模擬使用的各項係數在加入較完整之理論計算後，可能還需要進一步的調整。

為了探討模式中各項係數對於粒徑分布的影響，我們以 SO_2 實驗為基礎進行了敏感度測試。圖 3-20 為調整 ELVOC 與 SVOC 之 α 至 0.65 的結果，此調整代表加強凝結，而此調整會導致整體粒徑與質量變大、數量減少；推測若加入水氣之凝結，可能造成類似之結果。圖 3-21 為調整硫酸與 ELVOC 之核化速率為 $1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 之濃度至 0.85 倍的結果，此調整代表加強核化，而這會導致粒徑變小、質量與數量變大；此結果也暗示了硫酸在系統中扮演了加強核化的角色，使測量到之氣膠為多數的小粒子。藉由以上之敏感度測試，我們可以知道各項係數對於粒徑分布的影響，提供後續研究或改進模式之方向。

由於粒徑譜模式中使用的參數存在不確定性，因此我們嘗試在不同參數值之條件下與實驗結果進行擬合，此部分沒有包含加入 SO_2 的情況。圖 3-22 與圖 3-24 為假設 ELVOC 與 SVOC 之 α 為 1 與 0.1 並改變部分其他參數的結果，參數值列於表 3-6，核化速率分別如圖 3-23 與圖 3-25；由此模擬可以看到當 α 之假設值改變時，ELVOC 的核化速率與 SVOC 的飽和蒸氣壓必須隨之改變以得到較好的擬合結果。以 α 為 0.1 與 1 之模擬結果，估計 ELVOC 開始發生明顯核化(核化速率大於 $1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)之濃度約在 7.4×10^{-11} 至 $1.1 \times 10^{-10} \text{ bar}$ 之間，而 SVOC 的飽和蒸氣壓約在 3.7×10^{-10} 至 $3.2 \times 10^{-9} \text{ bar}$ 之間。另外，在 α 為 0.1 之模擬中，產生的粒子無法在實驗時間內成長到觀測之粒徑分布，因此我們認為本研究所產生之低揮發性產物的 α 值不會低於 0.1。

為了使應用層面更為方便，粒徑譜模式估算了總體化產物的核化速率與飽和蒸氣壓，即把 ELVOC 與 SVOC 的濃度整合並看成一混合之產物，模擬結果如圖 3-26，參數值列於表 3-6，核化速率如圖 3-15 與圖 3-27；從圖 3-26 可以看到在

無 SO₂ 條件模擬的粒徑分布較寬，而在有 SO₂ 條件模擬的粒徑偏大。我們認為由簡單的粒徑譜模式配合總體化產物之參數，就能大致模擬出新生粒子的粒徑分布，但若希望得到更貼近實驗觀測的模擬結果，可能還是需要使用包含多種不同揮發性產物之模式以及更完整之物理過程以進行模擬。



第四章 結論與未來展望



4-1 結論

本研究藉由實驗與模式，探討 α -蒎烯與臭氧反應產生之氣膠在不同環境下的表現，以及其所牽涉到的反應機制。自由基在本系統中扮演相當重要的角色，在加入水氣、甲醇與 SO_2 後，這些物質都會與系統中的自由基進行反應，並影響新生粒子現象。圖 3-28 為本研究成果之概念圖，其中包含了與各種物質間的化學反應及形成氣膠之物理過程；另外，本研究之結果可歸結成幾點結論：

- 從改變初始臭氧濃度之實驗結果可看到，當臭氧濃度小於 0.05 ppm 時，測量到之氣膠數量與質量濃度在本實驗尺度下皆非常不明顯，而當臭氧濃度大於 0.05 ppm 時，可以觀察到氣膠數量與質量濃度隨著臭氧濃度有上升趨勢。可知臭氧為本系統形成氣膠之關鍵的反應物，且需要超過一固定之濃度才會開始有較明顯的核化與凝結。
- 由改變相對濕度之實驗結果可發現，當水氣量增加至 36 % 及 54 %，氣膠生成現象有隨水氣量而減少的趨勢，經由盒子模式之模擬可知此結果起因於水氣會與 HO_2 自由基結合，並形成 $\text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 複合物，使系統中 HO_2 自由基濃度下降，導致產物之氧化程度減少，因此形成的氣膠量也隨之降低。
- 從加入甲醇之實驗結果可知，當有甲醇參與反應時，氣膠生成現象明顯被抑制，觀測到之粒子數量與質量皆大幅度下降，而在盒子模式之模擬可以看到甲醇消耗了大量之 OH 自由基，導致系統之低揮發性產物量也大量降低，因此推測本系統產生氣膠的主要途徑為經由 OH 自由基之氧化過程。
- 由加入 SO_2 之實驗結果可得知，在低濃度臭氧下添加了 SO_2 時，氣膠之數量與質量濃度有大幅度的上升，而與高濃度臭氧下無添加 SO_2 之相近質量濃度的氣膠比較，因 SO_2 影響形成之氣膠的粒徑較小而數量較多。經由盒子模式與粒徑譜模式的模擬顯示， SO_2 會與系統中的 OH 自由基反應，產生 HO_2 自由基與硫酸，而硫酸會增強核化現象，形成大量的小粒子。與他人之實驗結果比較，本系統估

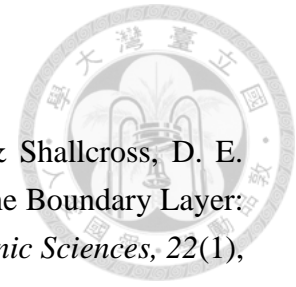
計的硫酸核化速率要比同樣濃度之硫酸與水的雙組份系統之核化速率快數個數量級，因此推測有機物對於硫酸與水的核化有正面影響，而實驗觀測到之粒子生成現象可能是硫酸-水-有機物之多組份核化所造成的結果。



4-2 未來展望

本研究除了臭氧濃度與濕度是直接量測，其他物質的濃度皆為計算推估而得，若以後有適合之儀器與技術能監測實驗之各反應物濃度，甚至是能間接量測到自由基的濃度，勢必能進行更細緻之研究與模擬。在水氣實驗中，相對濕度只提高至 54 %，而考慮到台灣處於較濕之環境，再增加至更高的相對濕度之氣膠表現是否如預期還有待研究，因此接下來可以在接近環境的相對濕度下進行實驗，並觀察在高濕度下新生粒子之實驗結果。在 SO_2 實驗中可看到硫酸加強核化的現象，且推測有機物質對於硫酸與水的核化有正面影響，但關於有機物如何影響硫酸之核化速率，其原理與機制都尚未有明確的解釋，因此對於硫酸-水-有機物之多組份系統還需要更進一步的研究，並探討與實際大氣之關係。在模式方面，本研究還有許多未考慮的因素，例如硫酸、水與有機物之混和溶液的表面張力、密度與活性等等之數值應該會隨著組份而變化，以及凝結與碰撞皆需要更完善之計算，所以之後可以嘗試加入各項修正，以得到較貼近真實之粒徑分布。由於本研究的實驗設計因素，粒子生成與成長之時間較短，而實際大氣中則是經過反應物長時間累積而核化或凝結成氣膠，因此以後在系統反應物濃度與反應時間還可以進行調整，並且有更深入的探討。

參考文獻



- Archibald, A. T., Tonokura, K., Kawasaki, M., Percival, C. J., & Shallcross, D. E. (2011). On the Impact of HO₂-H₂O Complexes in the Marine Boundary Layer: A Possible Sink for HO₂. *Terrestrial Atmospheric and Oceanic Sciences*, 22(1), 71-78. doi:10.3319/tao.2010.07.20.01(a)
- Badali, K. M., Zhou, S., Aljawhary, D., Antinolo, M., Chen, W. J., Lok, A., . . . Abbatt, J. P. D. (2015). Formation of hydroxyl radicals from photolysis of secondary organic aerosol material. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(14), 7831-7840. doi:10.5194/acp-15-7831-2015
- Ball, S. M., Hanson, D. R., Eisele, F. L., & McMurry, P. H. (1999). Laboratory studies of particle nucleation: Initial results for H₂SO₄, H₂O, and NH₃ vapors. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D19), 23709-23718. doi:10.1029/1999jd900411
- Boy, M., & Kulmala, M. (2002). Nucleation events in the continental boundary layer: Influence of physical and meteorological parameters. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2, 1-16.
- Charlson, R. J., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C. B., & Warren, S. G. (1991). Perturbation of the northern-hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. *Tellus Series a-Dynamic Meteorology and Oceanography*, 43(4), 152-163. doi:10.1034/j.1600-0870.1991.00013.x
- Chen, J. P., Tsai, I. C., & Lin, Y. C. (2013). A statistical-numerical aerosol parameterization scheme. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(20), 10483-10504. doi:10.5194/acp-13-10483-2013
- Engelhart, G. J., Asa-Awuku, A., Nenes, A., & Pandis, S. N. (2008). CCN activity and droplet growth kinetics of fresh and aged monoterpene secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(14), 3937-3949.
- Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K., & Wang, X. (2012). The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geosci. Model Dev.*, 5(6), 1471-1492. doi:10.5194/gmd-5-1471-2012
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles*: Wiley.
- Jackervoirol, A., & Mirabel, P. (1989). Heteromolecular nucleation in the sulfuric acid-water system. *Atmospheric Environment*, 23(9), 2053-2057.
- Jefferson, A., Eisele, F. L., Ziemann, P. J., Weber, R. J., Marti, J. J., & McMurry, P. H. (1997). Measurements of the H₂SO₄ mass accommodation coefficient onto

- polydisperse aerosol. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102(D15), 19021-19028. doi:10.1029/97jd01152
- Jimenez, E., Gilles, M. K., & Ravishankara, A. R. (2003). Kinetics of the reactions of the hydroxyl radical with CH₃OH and C₂H₅OH between 235 and 360 K. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 157(2-3), 237-245. doi:10.1016/s1010-6030(03)00073-x
- Jonsson, A. M., Hallquist, M., & Ljungstrom, E. (2006). Impact of humidity on the ozone initiated oxidation of limonene, Delta(3)-carene, and alpha-pinene. *Environmental Science & Technology*, 40(1), 188-194. doi:10.1021/es051163w
- Jonsson, A. M., Hallquist, M., & Ljungstrom, E. (2008). Influence of OH scavenger on the water effect on secondary organic aerosol formation from ozonolysis of limonene, Delta(3)-carene, and alpha-pinene. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 5938-5944. doi:10.1021/es702508y
- Kamens, R., Jang, M., Chien, C. J., & Leach, K. (1999). Aerosol formation from the reaction of alpha-pinene and ozone using a gas-phase kinetics aerosol partitioning model. *Environmental Science & Technology*, 33(9), 1430-1438. doi:10.1021/es980725r
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., . . . Wilson, J. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053-1123.
- Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R., & Seinfeld, J. H. (1999). Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D21), 26349-26353. doi:10.1029/1999jd900784
- Kulmala, M., Pirjola, U., & Makela, J. M. (2000). Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *Nature*, 404(6773), 66-69. doi:10.1038/35003550
- Kurtén, T., Tiusanen, K., Roldin, P., Rissanen, M., Luy, J.-N., Boy, M., . . . Donahue, N. (2016). α -Pinene Autoxidation Products May Not Have Extremely Low Saturation Vapor Pressures Despite High O:C Ratios. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(16), 2569-2582. doi:10.1021/acs.jpca.6b02196
- Laaksonen, A., Kulmala, M., O'Dowd, C. D., Joutsensaari, J., Vaattovaara, P., Mikkonen, S., . . . Viisanen, Y. (2008). The role of VOC oxidation products in continental new particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(10), 2657-2665.
- Lee, A., Goldstein, A. H., Keywood, M. D., Gao, S., Varutbangkul, V., Bahreini, R., . . . Seinfeld, J. H. (2006). Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 111(D7), 18. doi:10.1029/2005jd006437

- Li, W. K., & McKee, M. L. (1997). Theoretical study of OH and H₂O addition to SO₂. *Journal of Physical Chemistry A*, *101*(50), 9778-9782. doi:10.1021/jp972389r
- Nilsson, E. D., & Kulmala, M. (1998). The potential for atmospheric mixing processes to enhance the binary nucleation rate. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, *103*(D1), 1381-1389. doi:10.1029/97jd02629
- Riba, M. L., Tathy, J. P., Tsiropoulos, N., Monsarrat, B., & Torres, L. (1987). Diurnal-variation in the concentration of alpha-pinene and beta-pinene in the landes forest (France). *Atmospheric Environment*, *21*(1), 191-193. doi:10.1016/0004-6981(87)90285-x
- Saathoff, H., Naumann, K. H., Mohler, O., Jonsson, A. M., Hallquist, M., Kiendler-Scharr, A., . . . Schurath, U. (2009). Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of alpha-pinene and limonene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *9*(5), 1551-1577.
- Sipila, M., Berndt, T., Petaja, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., . . . Kulmala, M. (2010). The Role of Sulfuric Acid in Atmospheric Nucleation. *Science*, *327*(5970), 1243-1246. doi:10.1126/science.1180315
- Streets, D. G., Bond, T. C., Carmichael, G. R., Fernandes, S. D., Fu, Q., He, D., . . . Yarber, K. F. (2003). An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, *108*(D21), 23. doi:10.1029/2002jd003093
- Twomey, S. (1977). Influence of pollution on shortwave albedo of clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, *34*(7), 1149-1152. doi:10.1175/1520-0469(1977)034<1149:tiopot>2.0.co;2
- Verma, V., Fang, T., Xu, L., Peltier, R. E., Russell, A. G., Ng, N. L., & Weber, R. J. (2015). Organic Aerosols Associated with the Generation of Reactive Oxygen Species (ROS) by Water-Soluble PM_{2.5}. *Environmental Science & Technology*, *49*(7), 4646-4656. doi:10.1021/es505577w
- Weber, R. J., Chen, G., Davis, D. D., Mauldin, R. L., Tanner, D. J., Eisele, F. L., . . . Bandy, A. R. (2001). Measurements of enhanced H₂SO₄ and 3-4 nm particles near a frontal cloud during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, *106*(D20), 24107-24117. doi:10.1029/2000jd000109
- White, W. H., & Roberts, P. T. (1977). Nature and origins of visibility-reducing aerosols in Los-Angeles air basin. *Atmospheric Environment*, *11*(9), 803-812. doi:10.1016/0004-6981(77)90042-7
- Zhang, D., & Zhang, R. (2005). Ozonolysis of alpha-pinene and beta-pinene: Kinetics and mechanism. *Journal of Chemical Physics*, *122*(11), 12. doi:10.1063/1.1862616

Zhang, X., McVay, R. C., Huang, D. D., Dalleska, N. F., Aumont, B., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (2015). Formation and evolution of molecular products in alpha-pinene secondary organic aerosol. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, *112*(46), 14168-14173. doi:10.1073/pnas.1517742112

歐庭維 (2014). 紫外光誘發粒子生成現象之探討

附圖

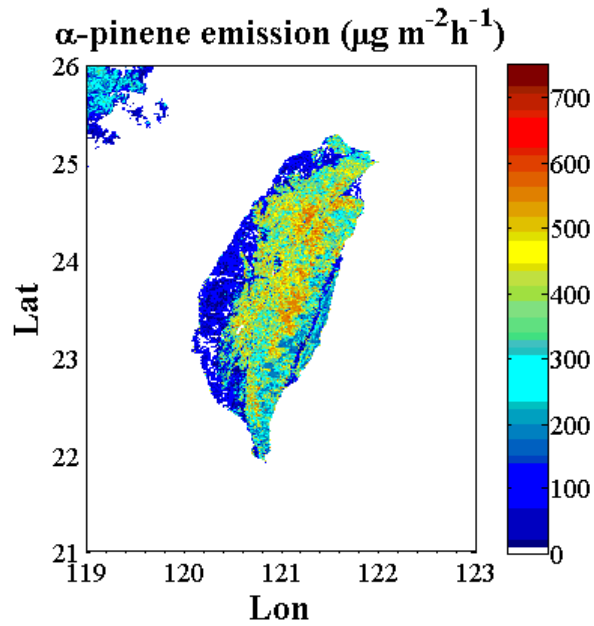


圖 1-1： α -蒎烯在台灣之空間排放圖，圖中排放量為 Megan 全球排放模式 (Guenther et al., 2012) 之輸入資料。

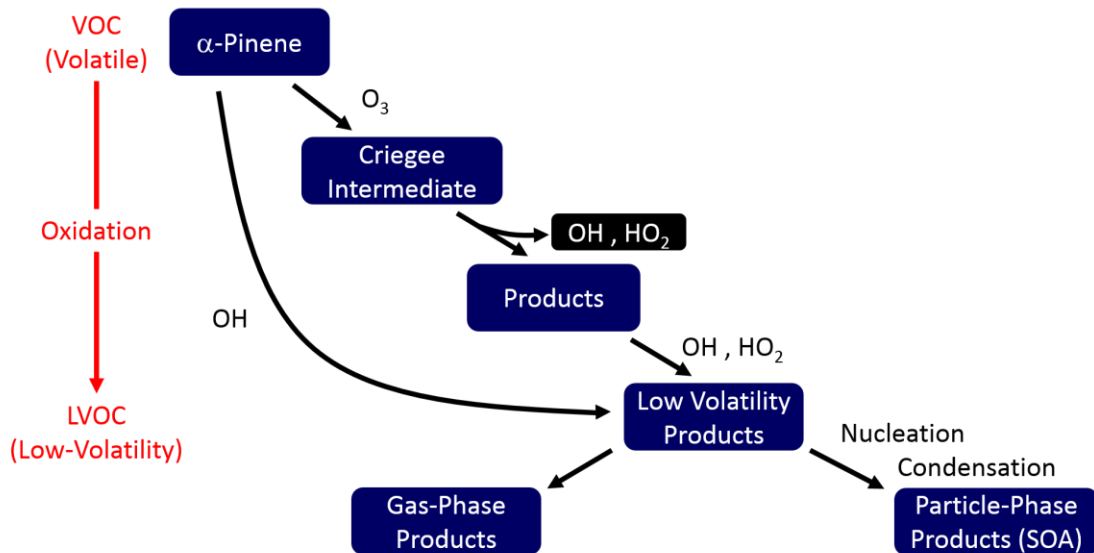


圖 1-2： α -蒎烯與臭氧反應之概念圖，紅色箭頭代表有機物經由氧化作用使揮發性下降，對應到圖中黑色箭頭之反應進行。

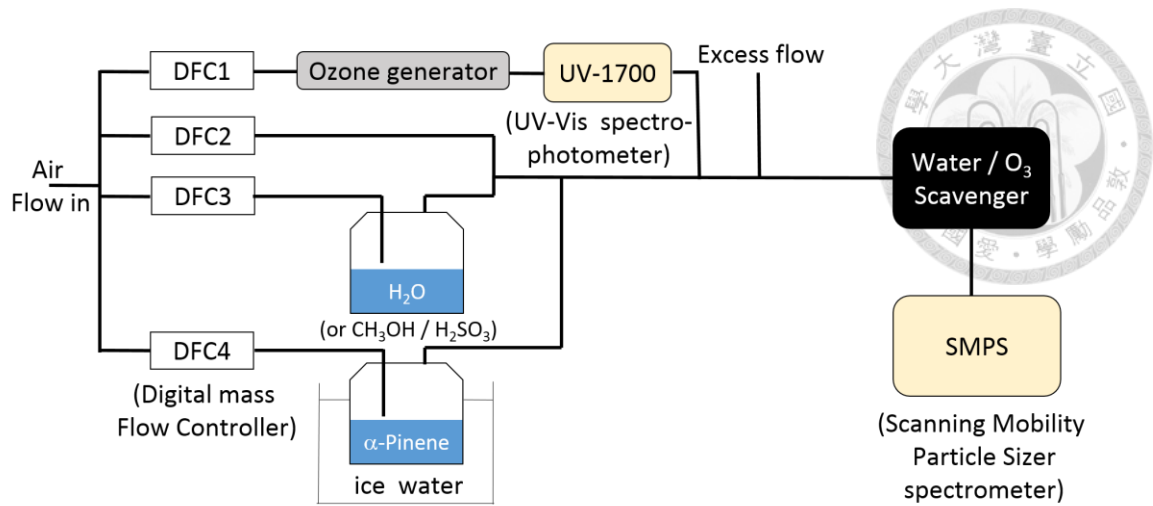


圖 2-1：新生粒子實驗裝置圖，氣流從左側進入，會經過臭氧產生與測量裝置、濕度控制裝置、甲醇與二氧化硫供應裝置、 α -蒎烯供應裝置、乾燥管與粒子測量系統。

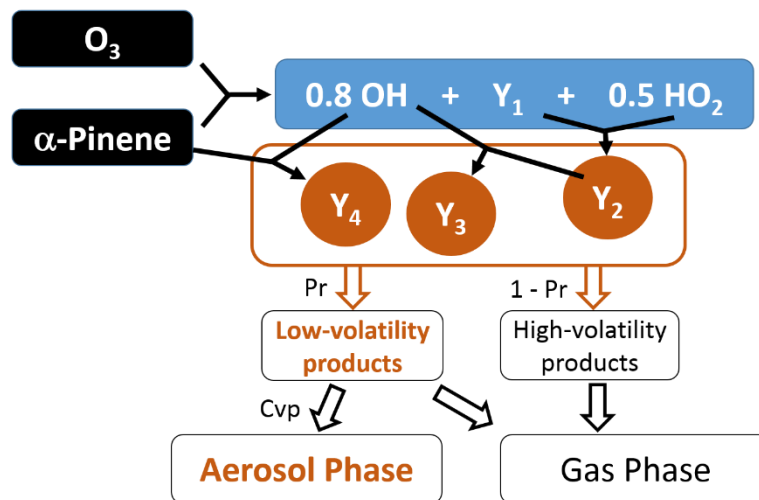


圖 2-2：本研究之盒子模式流程圖，藍色框內為初階產物與自由基，棕色框內為次階產物，實心箭頭為進行化學反應，空心箭頭為表示物質之性質與狀態，模擬之總時間為 60 秒。

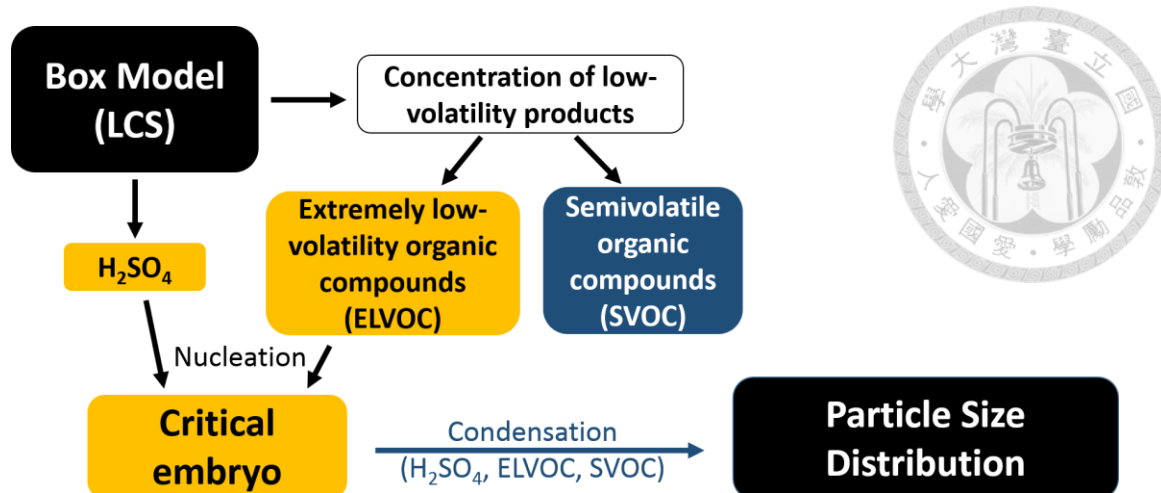


圖 2-2：本研究之粒徑譜模式流程圖，低揮發性產物與硫酸量為盒子模式輸出之結果，黃色部分為核化之相關物質，藍色部分為凝結之相關物質，模擬之總時間為 72 秒。

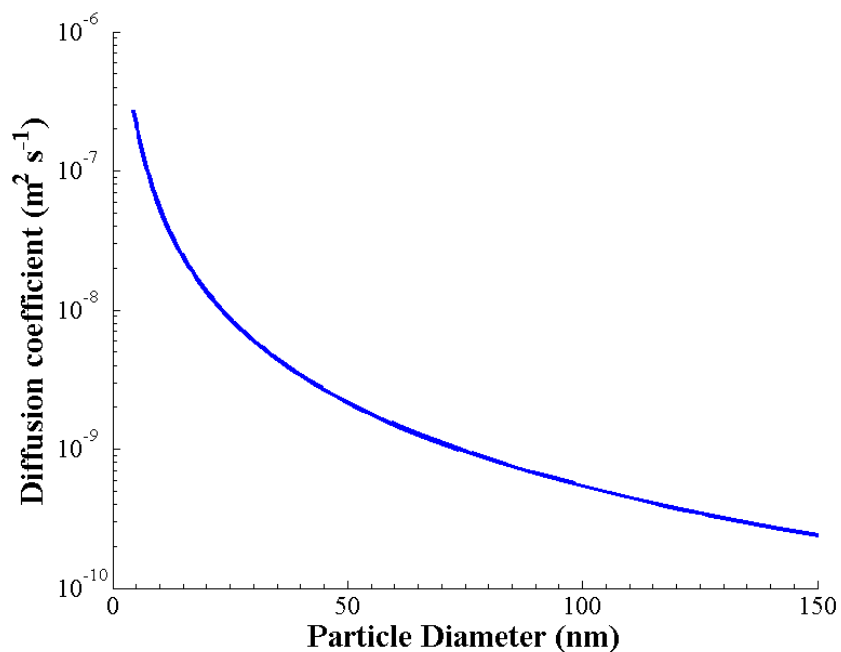


圖 2-4：本實驗觀測範圍內不同粒徑的粒子之擴散係數。

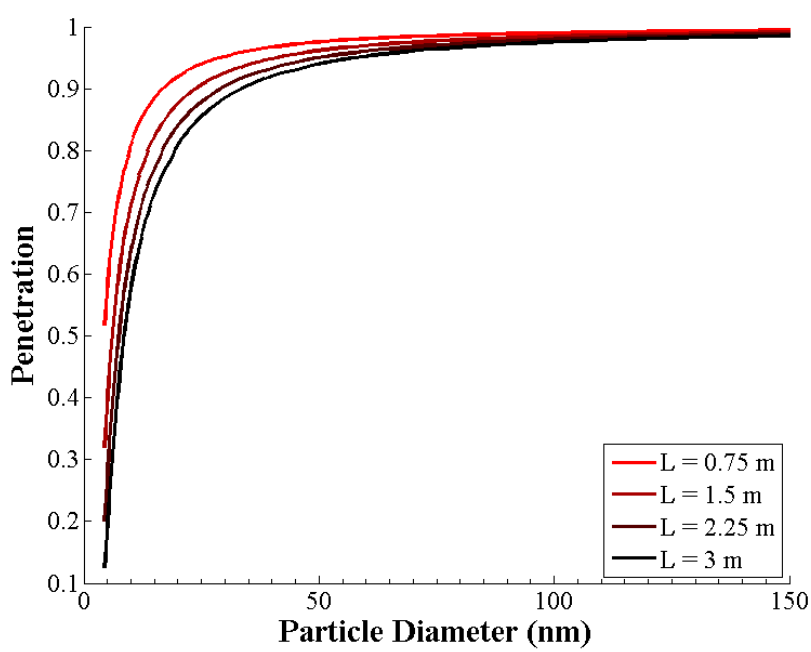


圖 2-5 : 不同管路長度之各粒徑的穿越率估計值，實驗流速為 0.3 lpm，管壁修正計算使用之有效長度為 1.5 公尺。

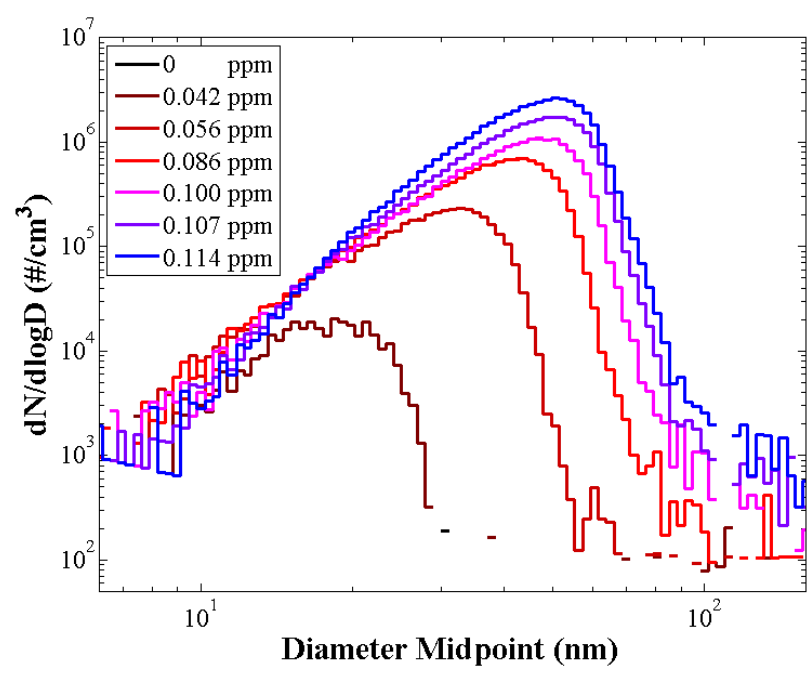


圖 3-1 : 於乾氣流環境中，SMPS 量測之氣膠的粒徑分布，初始 α -蒎烯濃度為 19.3 ppm，圖中之標示為初始臭氧濃度。

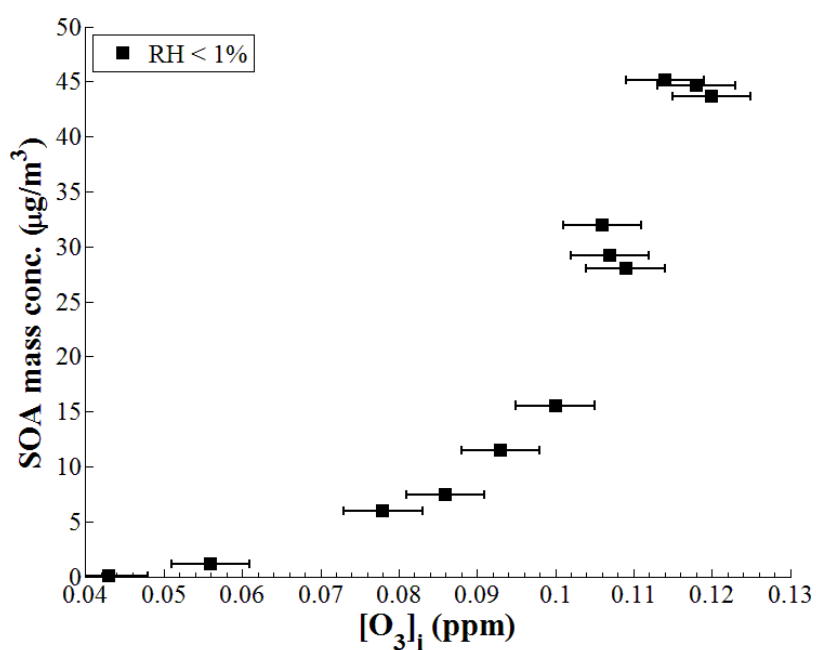


圖 3-2：於乾氣流環境中，氣膠質量濃度在不同初始臭氧濃度下的實驗值，圖中誤差範圍為臭氧量測值之四分位差。

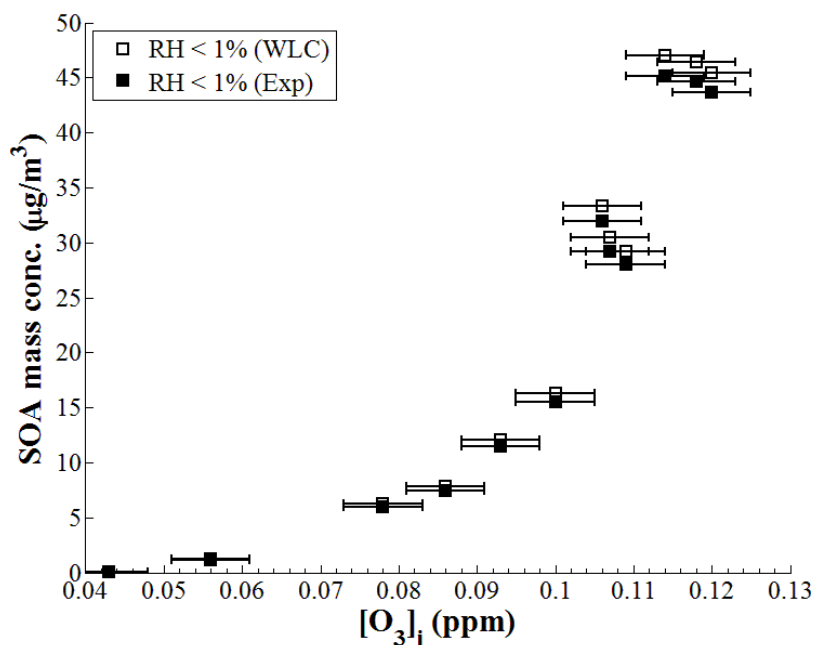


圖 3-3：考慮管壁效應之氣膠質量濃度在不同初始臭氧濃度下的估計值，圖中實心點為實驗值，空心點為管壁修正後之結果。

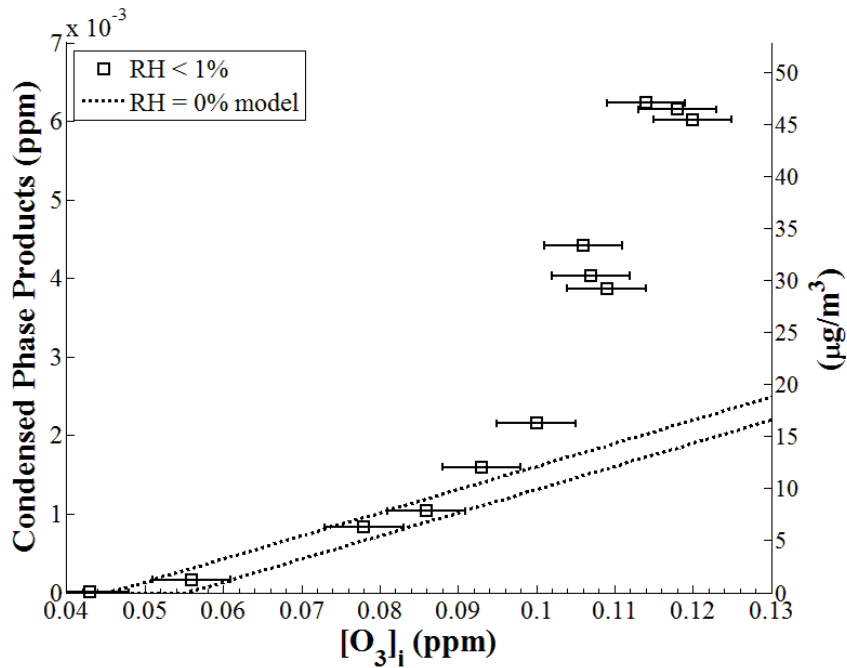


圖 3-4：盒子模式模擬之氣膠質量濃度(LCS)，虛線為模式預測之氣膠產物量，同時對應兩側 Y 軸，空心點為實驗值經管壁修正後之氣膠質量濃度，對應右側 Y 軸。

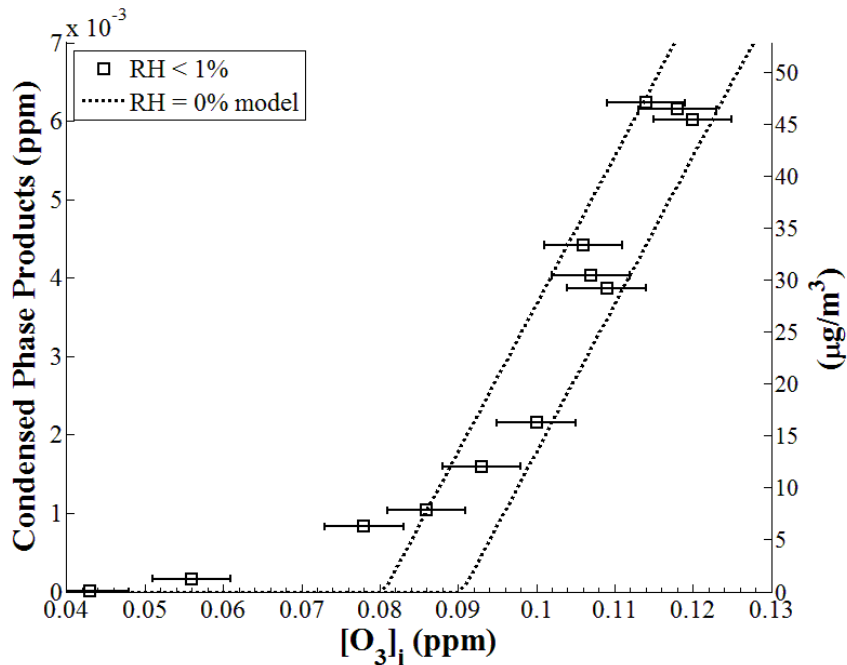


圖 3-5：盒子模式模擬之氣膠質量濃度(HCS)，虛線為模式預測之氣膠產物量，同時對應兩側 Y 軸，空心點為實驗值經管壁修正後之氣膠質量濃度，對應右側 Y 軸。

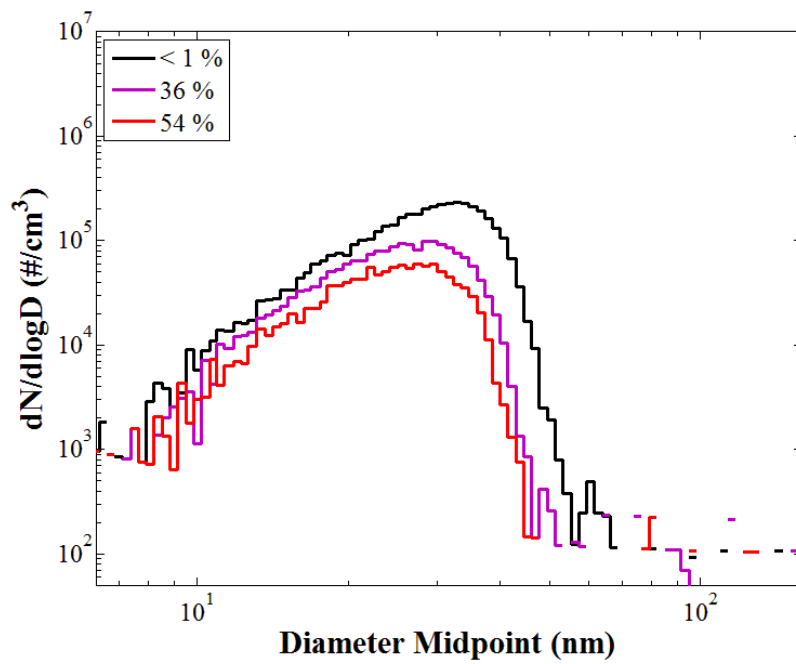


圖 3- 6 : 初始臭氧濃度為 0.056 ppm 之環境中，SMPS 測量之不同相對濕度下的粒徑分布，圖標為環境相對濕度。

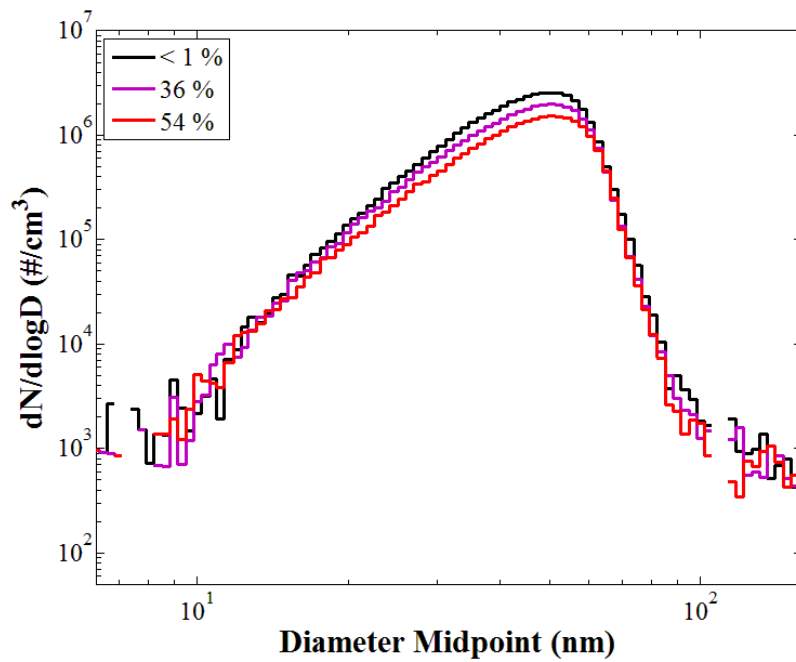


圖 3- 7 : 初始臭氧濃度為 0.120 ppm 之環境中，SMPS 測量之不同相對濕度下的粒徑分布，圖標為環境相對濕度。

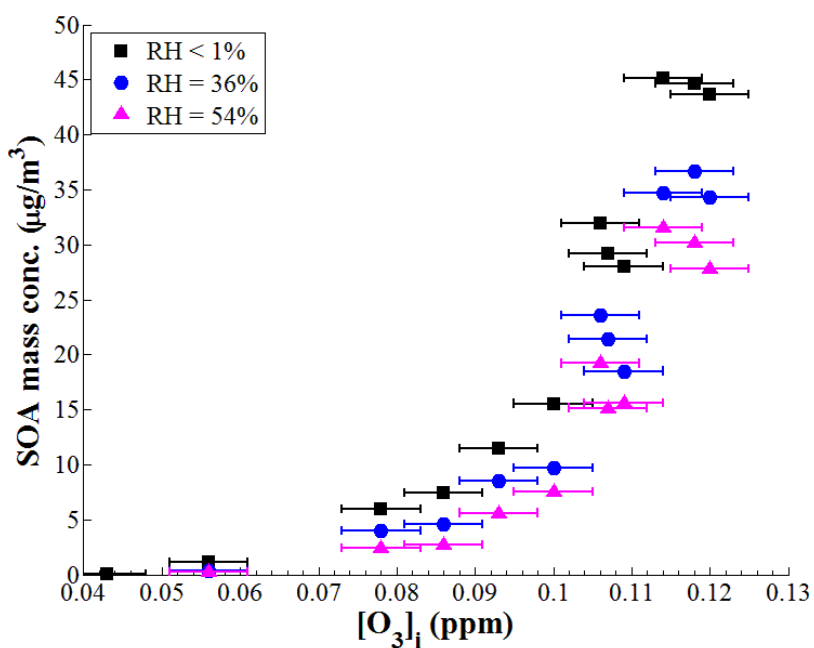


圖 3- 8 : 在不同初始臭氧濃度之環境中，氣膠質量濃度於相對濕度小於 1 %、36 % 與 54 % 的實驗結果。

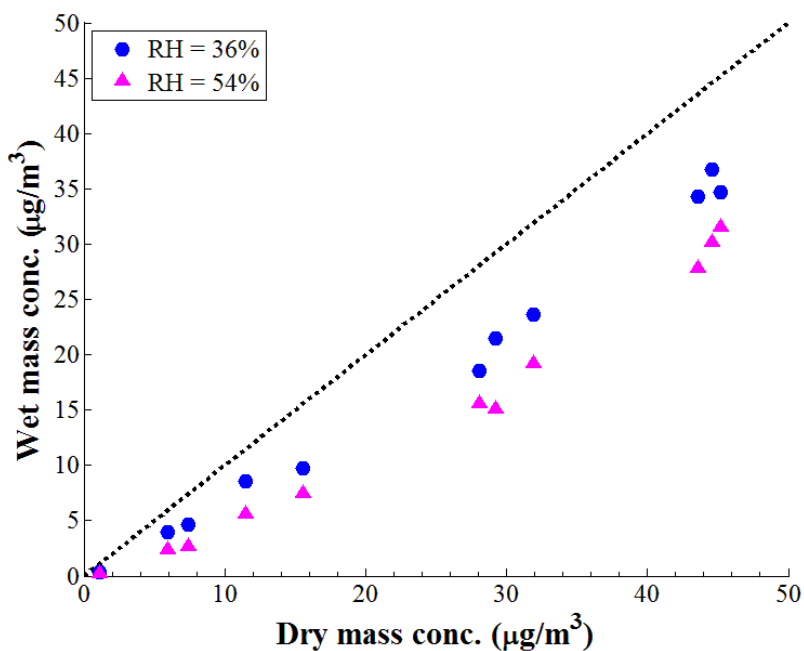


圖 3- 9 : 標準化之氣膠質量濃度於相對濕度小於 1 %、36 % 與 54 % 的實驗結果，實心點對應之 Y 值為在該濕度之氣膠質量濃度，而對應之 X 值為同樣條件下於乾氣流中的氣膠質量濃度，虛線為 X 與 Y 值之 1:1 輔助線。

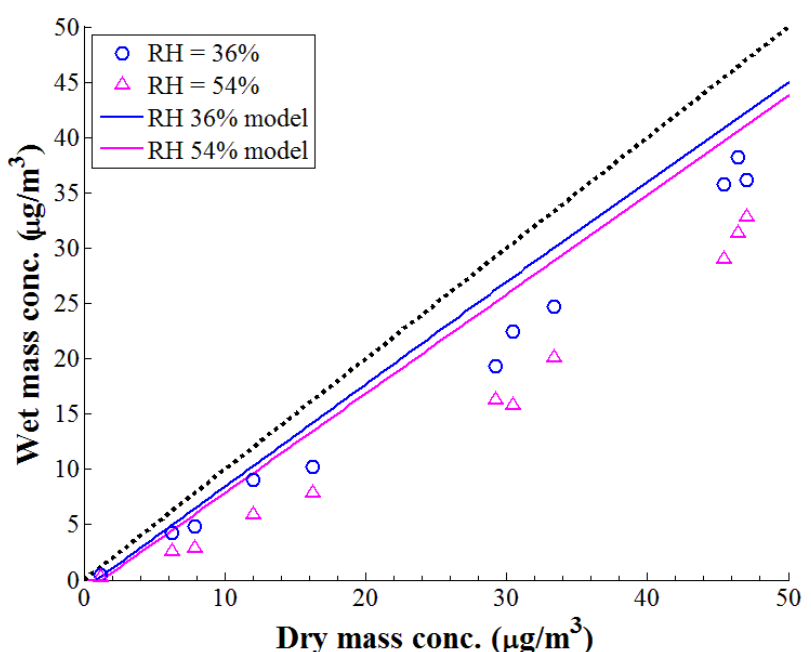


圖 3-10：模式預測之氣膠質量濃度在不同相對濕度之結果(LCS)，實線為模式預測值，虛線為 X 與 Y 值之 1:1 輔助線，空心點為實驗值經管壁修正後之氣膠質量濃度。

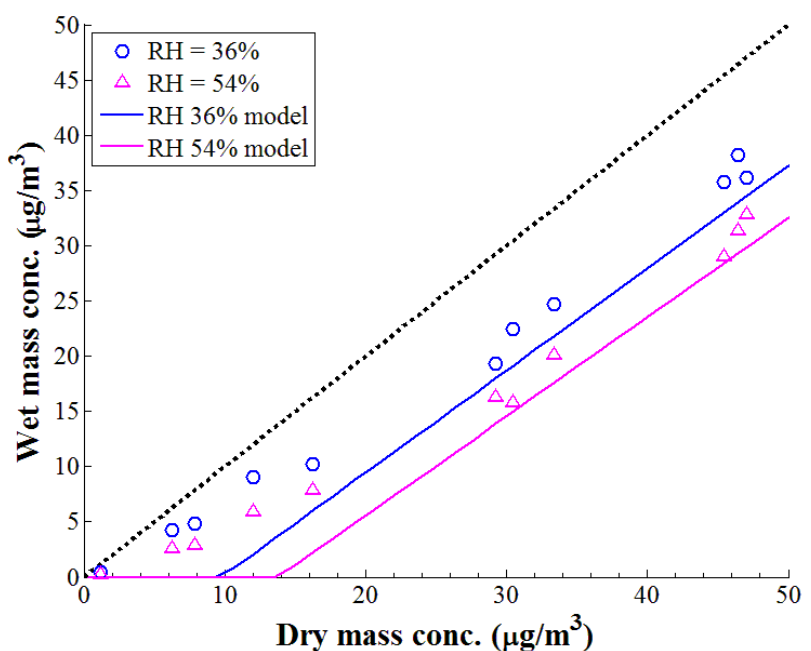


圖 3-11：模式預測之氣膠質量濃度在不同相對濕度之結果(HCS)，實線為模式預測值，虛線為 X 與 Y 值之 1:1 輔助線，空心點為實驗值經管壁修正後之氣膠質量濃度。

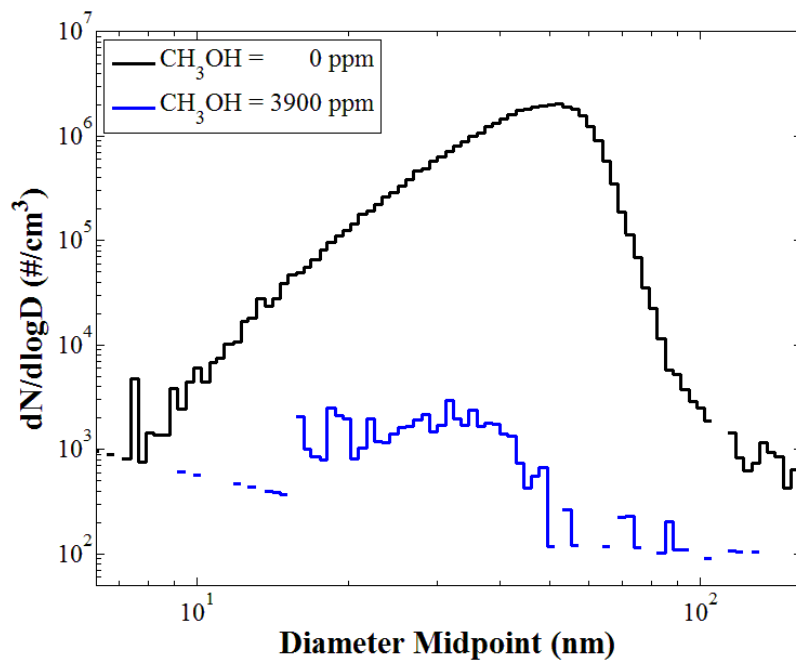


圖 3-12：在初始臭氧濃度為 0.112 ppm 之環境中，加入甲醇之實驗結果，圖中為 SMPS 測量之加入甲醇前與後的粒徑分布。

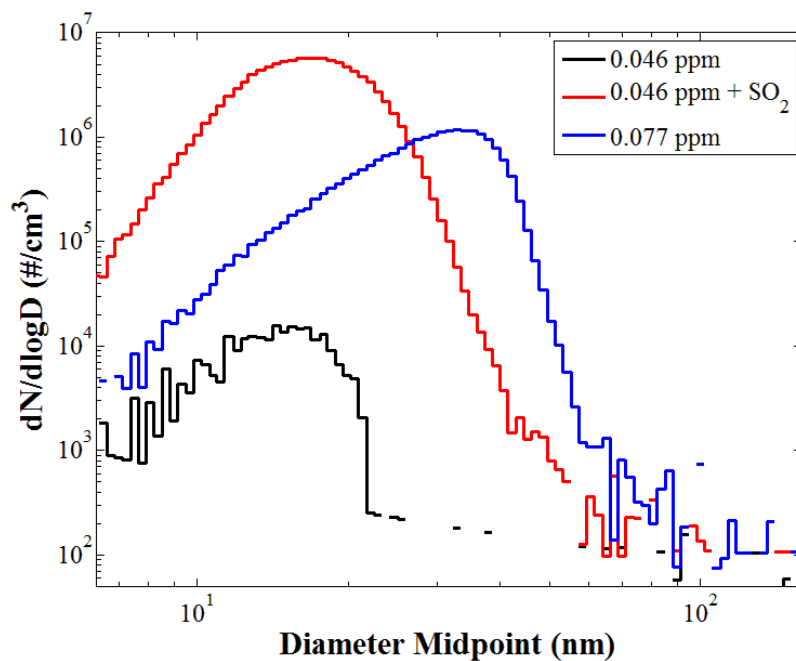


圖 3-13：加入 SO_2 與提高臭氧濃度對於氣膠生成影響之實驗結果，圖中為 SMPS 測量之粒徑分布，圖標之濃度為初始臭氧濃度， SO_2 之初始濃度為 6.3 ppm， α -蒎烯之初始濃度為 15.4 ppm。

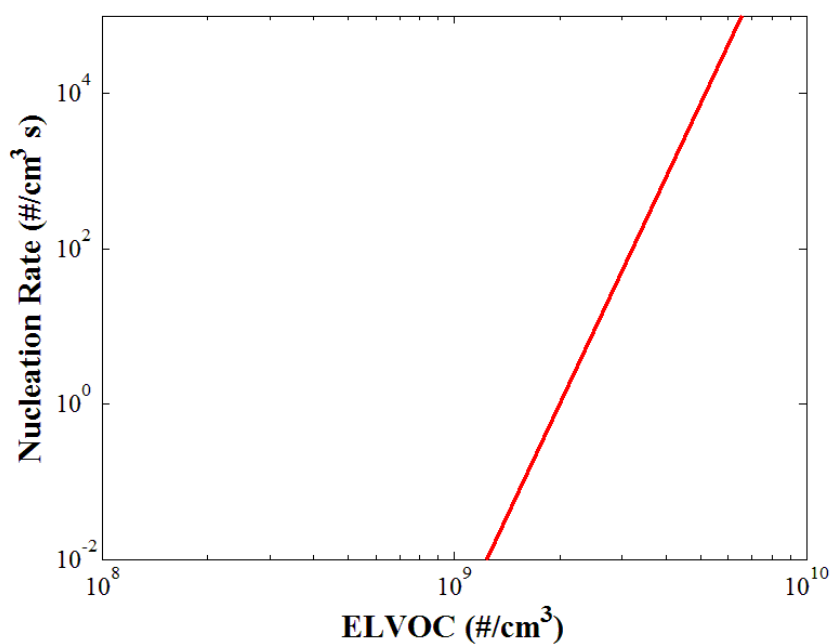


圖 3-14 : 粒徑譜模式使用之 ELVOC 核化速率，ELVOC 量為盒子模式 LCS 輸出之低揮發性產物量的十分之一。

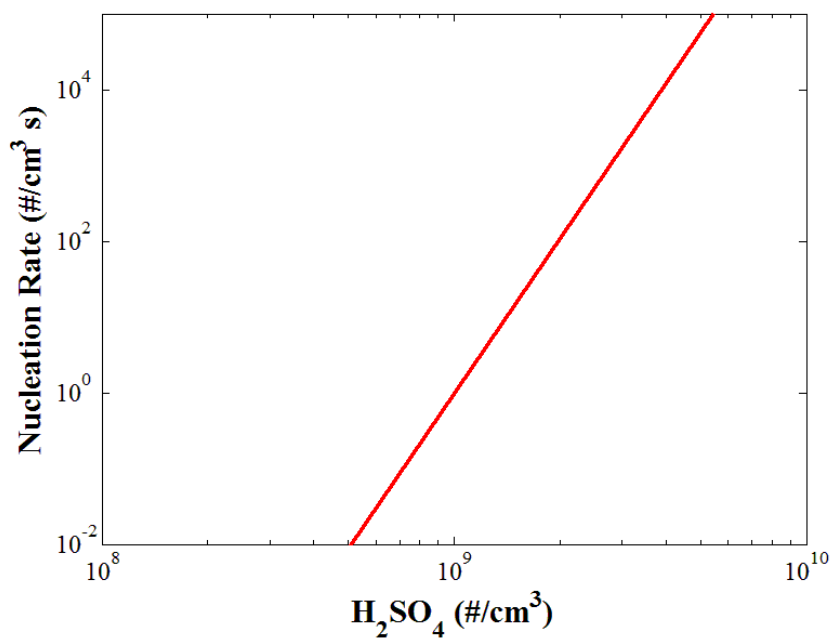


圖 3-15 : 粒徑譜模式使用之硫酸核化速率。

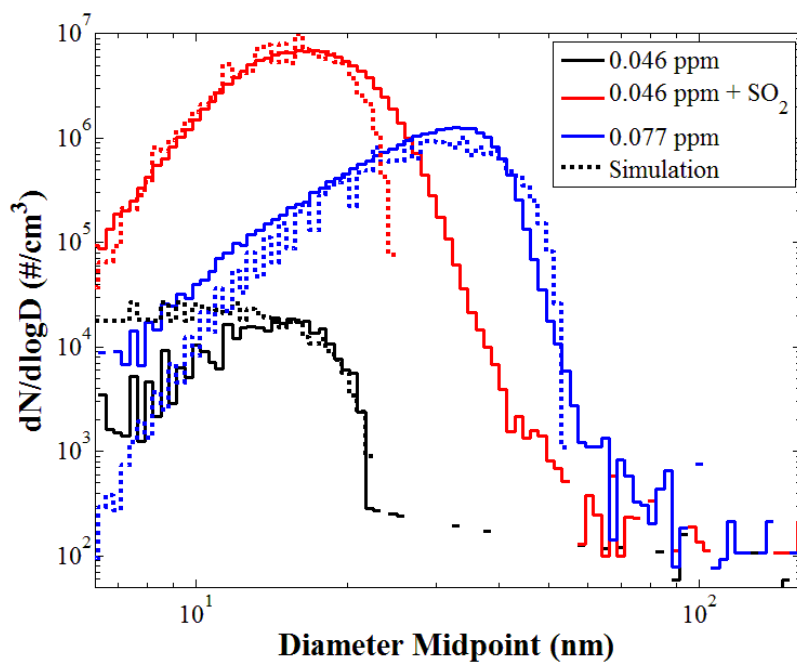


圖 3-16：粒徑譜模式模擬在不同初始臭氧濃度與 SO₂ 濃度之結果，實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布，虛線為模擬之粒徑分布，同一種顏色對應同樣的反應物濃度，硫酸核化速率如圖 3-15，ELVOC 核化速率如圖 3-14。

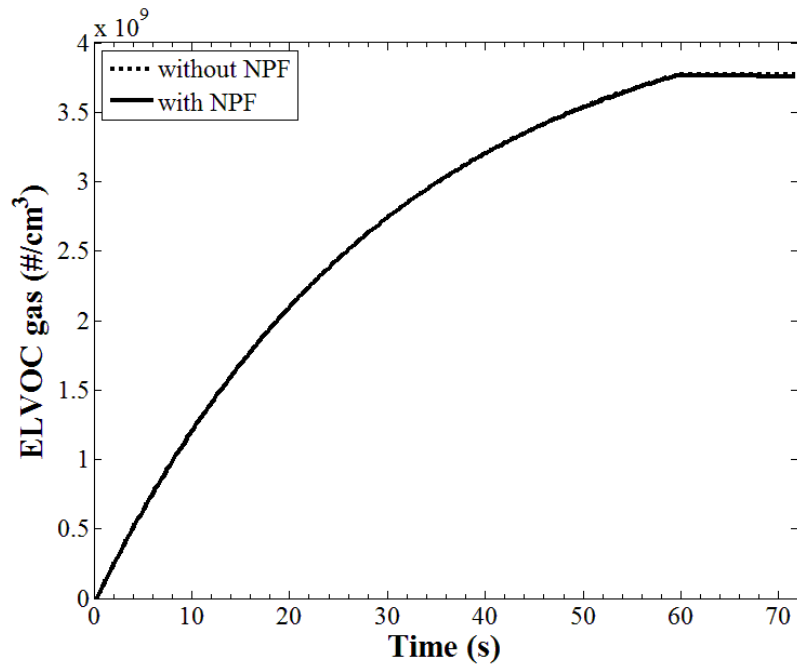
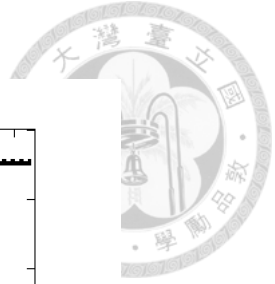


圖 3- 17(a)：模擬在初始臭氧濃度為 0.046 ppm 之氣態 ELVOC 量，虛線與實線分別代表無考慮及有考慮粒子生成之情況。

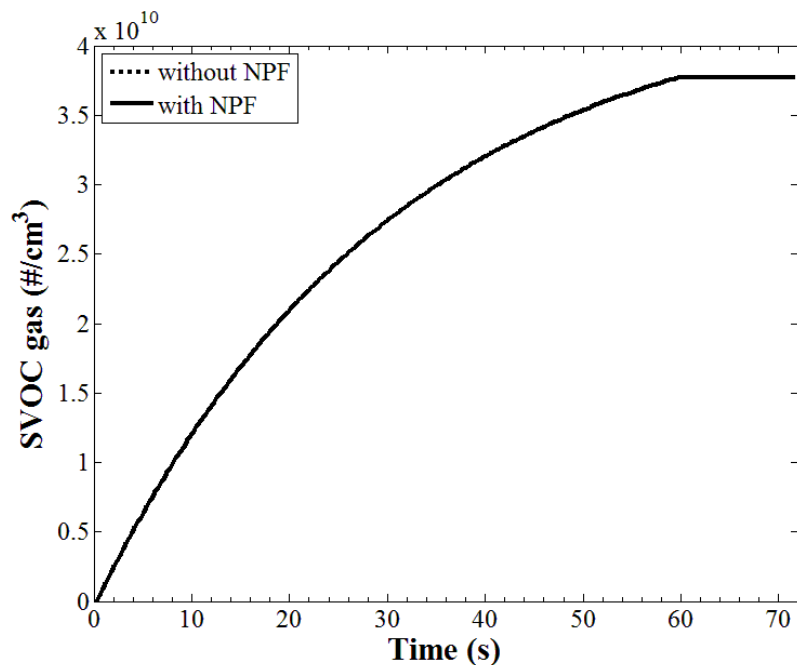


圖 3- 17(b)：模擬在初始臭氧濃度為 0.046 ppm 之氣態 SVOC 量，虛線與實線分別代表無考慮及有考慮粒子生成之情況。

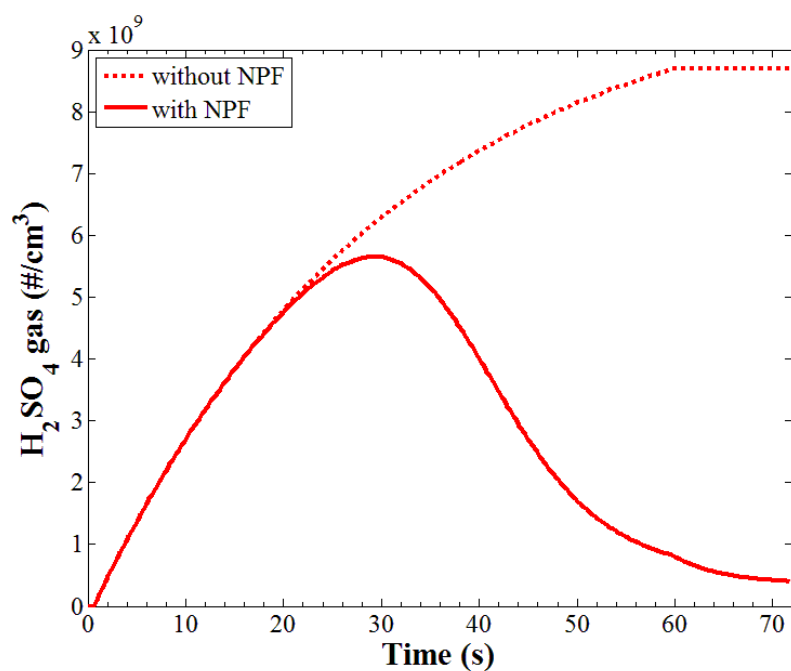


圖 3-17(c)：模擬在初始臭氧濃度為 0.046 ppm、初始 SO₂ 濃度為 6.3 ppm 之氣態硫酸量，虛線與實線分別代表無考慮及有考慮粒子生成之情況。

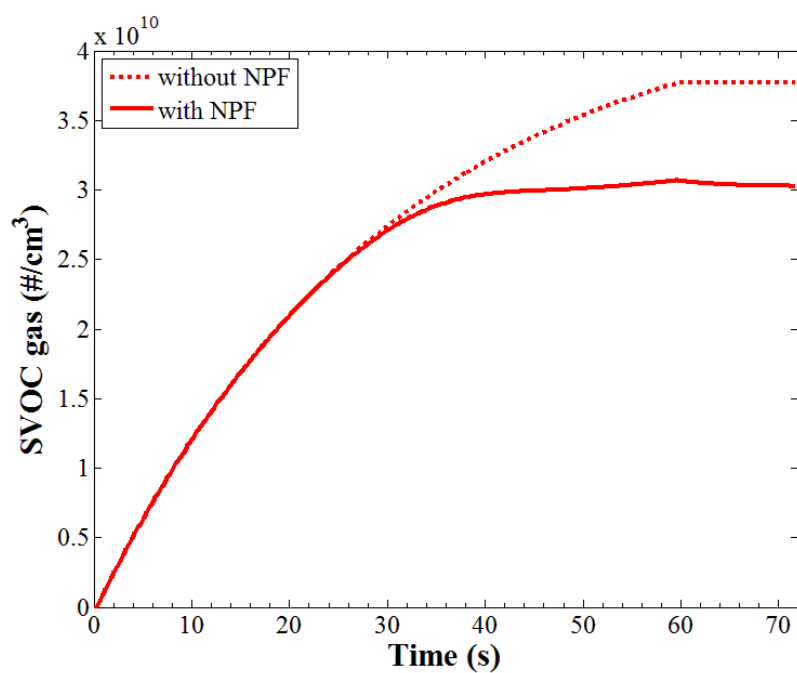


圖 3-17(d)：模擬在初始臭氧濃度為 0.046 ppm、初始 SO₂ 濃度為 6.3 ppm 之氣態 SVOC 量，虛線與實線分別代表無考慮及有考慮粒子生成之情況。

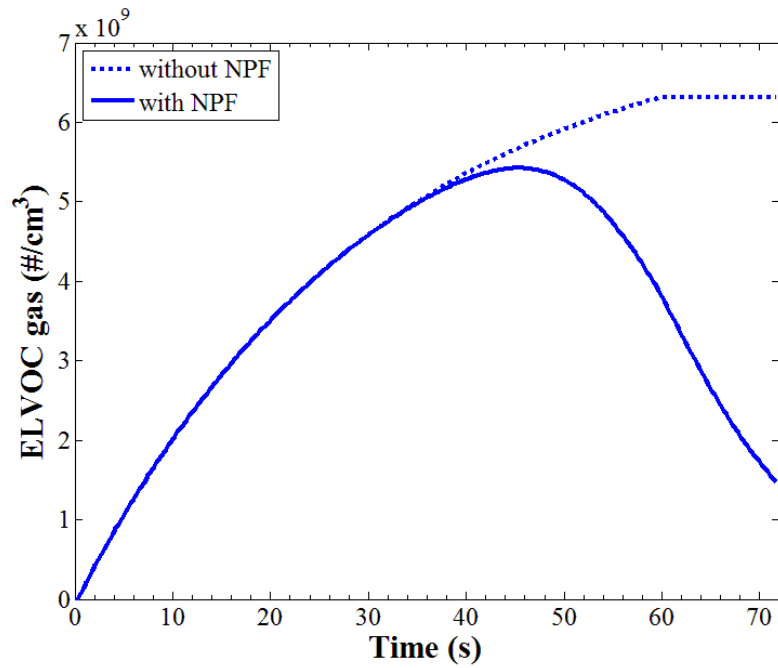


圖 3- 17(e)：模擬在初始臭氧濃度為 0.077 ppm 之氣態 ELVOC 量，虛線與實線分別代表無考慮及有考慮粒子生成之情況。

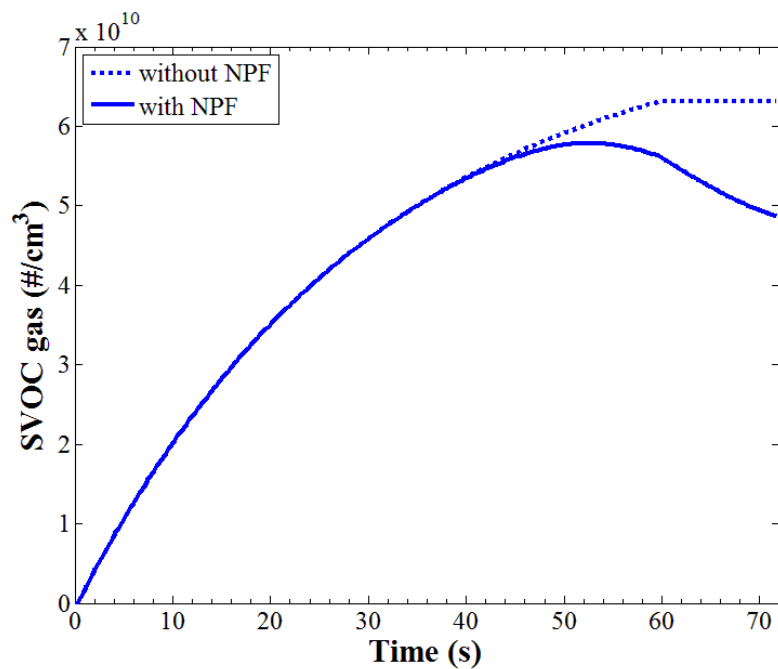


圖 3- 17(f)：模擬在初始臭氧濃度為 0.077 ppm 之氣態 SVOC 量，虛線與實線分別代表無考慮及有考慮粒子生成之情況。

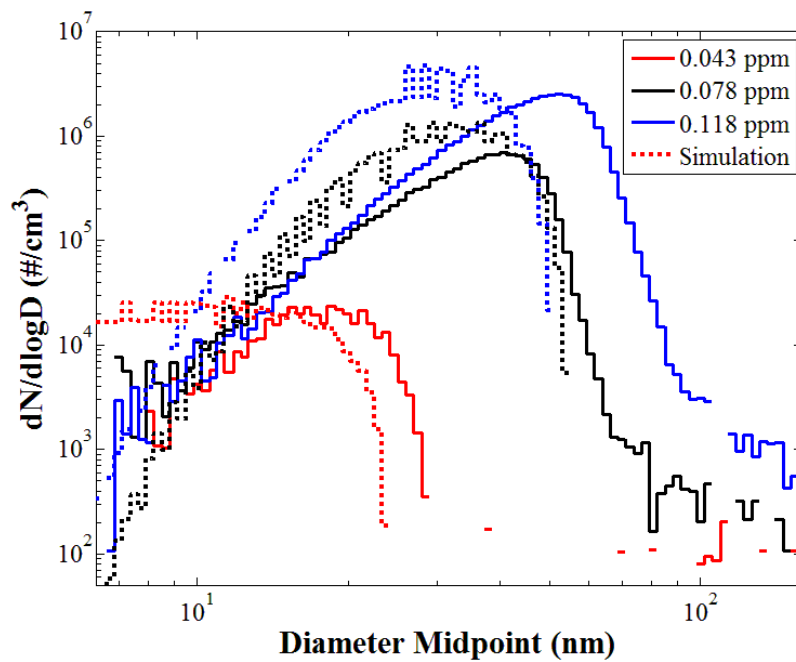


圖 3- 18 : 以初始 α -蒎烯濃度為 15.4 ppm 之模式係數模擬初始 α -蒎烯濃度為 19.3 ppm 之結果，實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布，虛線為模擬結果，圖標為初始臭氧濃度，ELVOC 核化速率如圖 3-14。

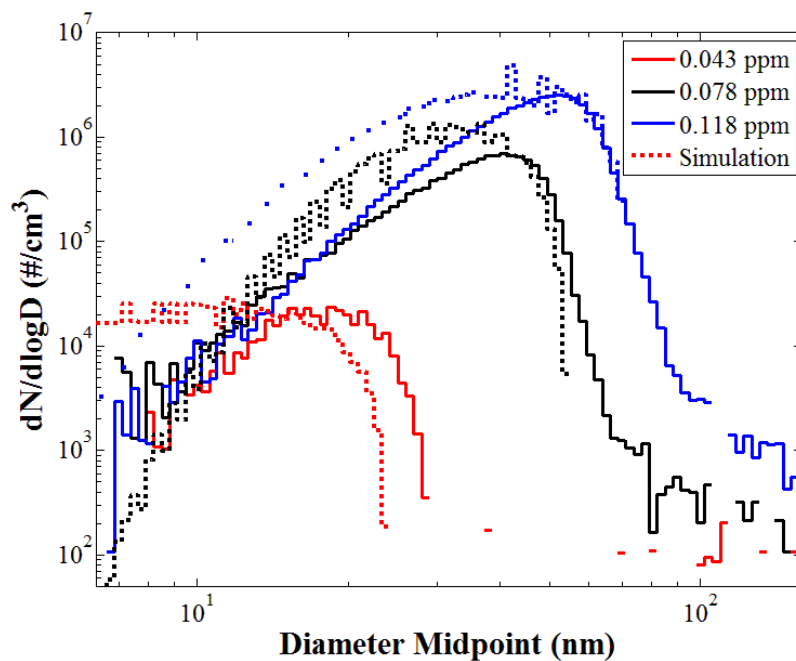


圖 3- 19 : 調整初始 α -蒎烯濃度為 15.4 ppm 之模式係數，使初始臭氧濃度為 0.118 ppm 之 SVOC 量增加至 5 倍、蒸氣壓上升至 1.5×10^{-8} bar，並模擬初始 α -蒎烯濃度為 19.3 ppm 之結果，實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布，虛線為模擬結果，圖標為初始臭氧濃度，ELVOC 核化速率如圖 3-14。

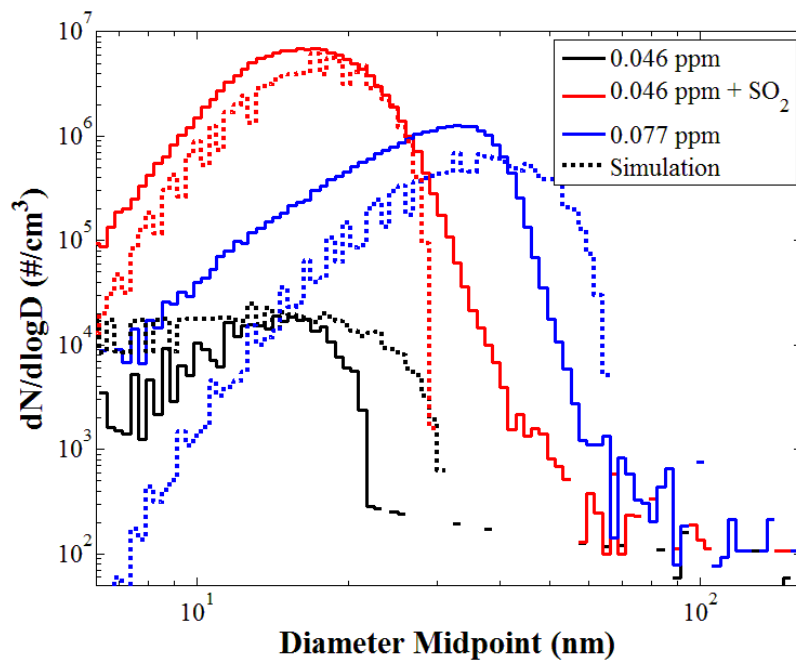


圖 3- 20 : 調整模式中 ELVOC 與 SVOC 之 α 至 0.65 的敏感度測試結果，實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布，虛線為模擬結果，圖標為初始臭氧濃度，硫酸核化速率如圖 3-15，ELVOC 核化速率如圖 3-14。

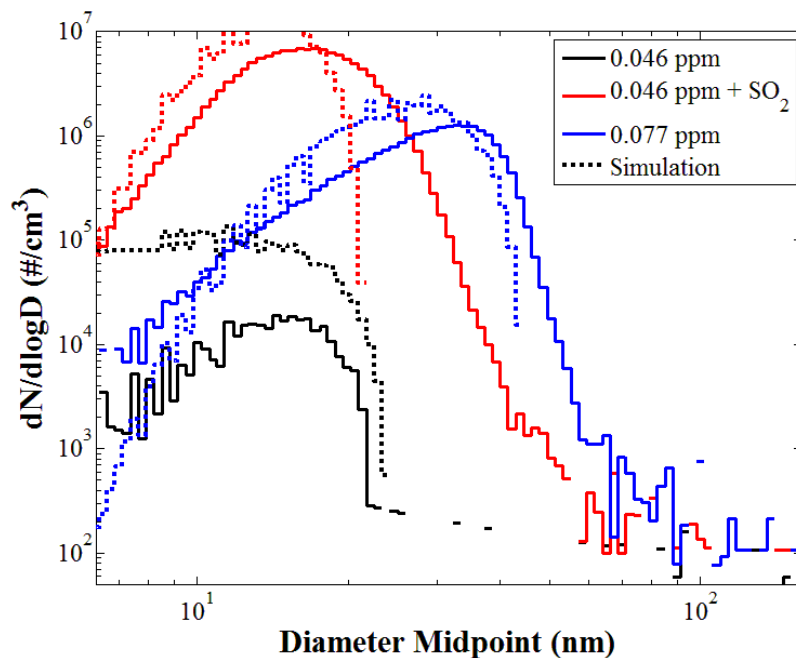


圖 3- 21 : 調整模式中硫酸與 ELVOC 之核化速率為 $1 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 之濃度至 0.85 倍之敏感度測試結果，實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布，虛線為模擬結果，圖標為初始臭氧濃度，硫酸核化速率如圖 3-15，ELVOC 核化速率如圖 3-14。

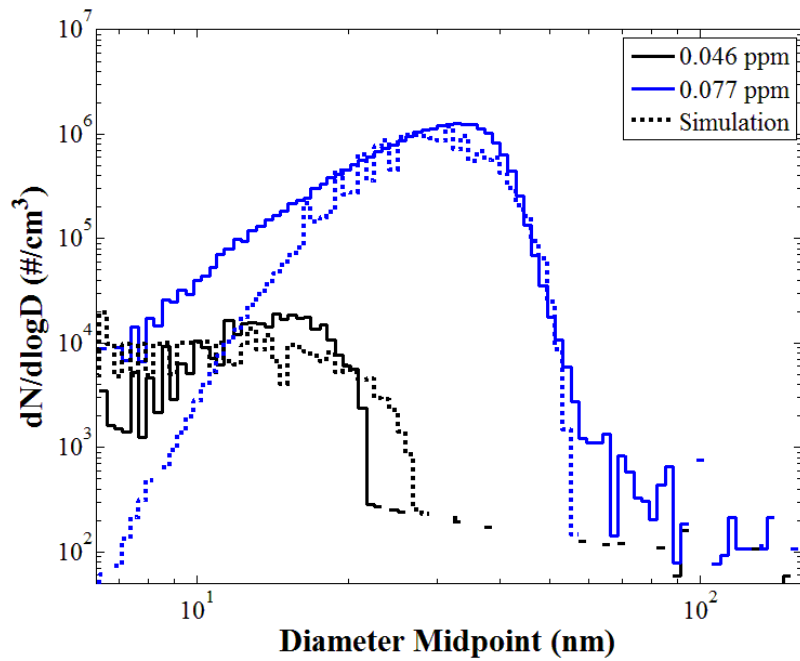
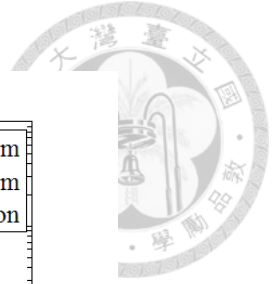


圖 3-22：假設模式中 ELVOC 與 SVOC 之 α 為 1 並調整其他參數之擬合結果，實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布，虛線為模擬結果，圖標為初始臭氧濃度，ELVOC 核化速率如圖 3-23。

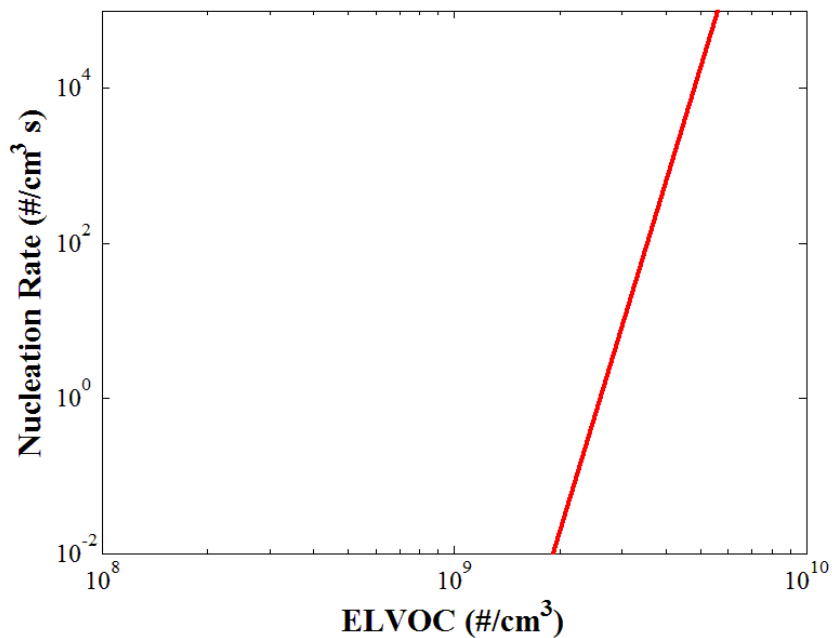


圖 3-23：假設模式中 ELVOC 與 SVOC 之 α 為 1 所使用之 ELVOC 核化速率。

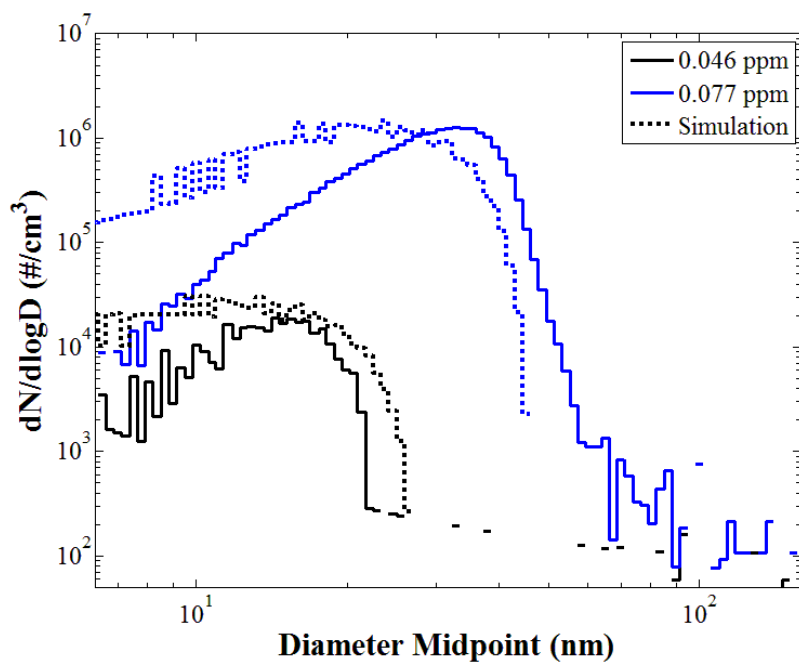


圖 3-24：假設模式中 ELVOC 與 SVOC 之 α 為 0.1 並調整其他參數之擬合結果，實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布，虛線為模擬結果，圖標為初始臭氧濃度，ELVOC 核化速率如圖 3-25。

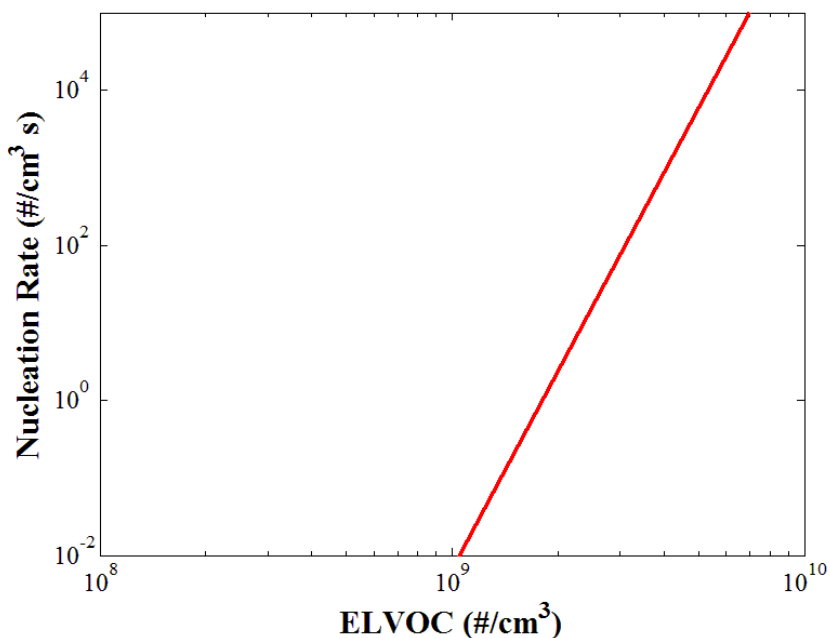


圖 3-25：假設模式中 ELVOC 與 SVOC 之 α 為 0.1 所使用之 ELVOC 核化速率。

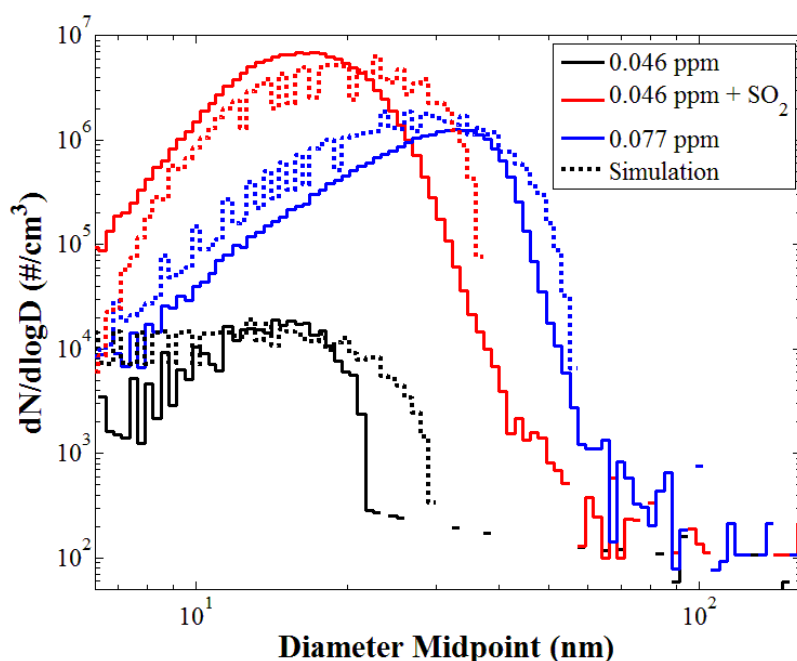


圖 3- 26 : 假設模式中核化與凝結為由整體低揮發性產物貢獻之擬合結果，實線為 SMPS 經管壁修正後之粒徑分布，虛線為模擬結果，圖標為初始臭氧濃度，硫酸核化速率如圖 3-15，整體低揮發性產物核化速率如圖 3-27。

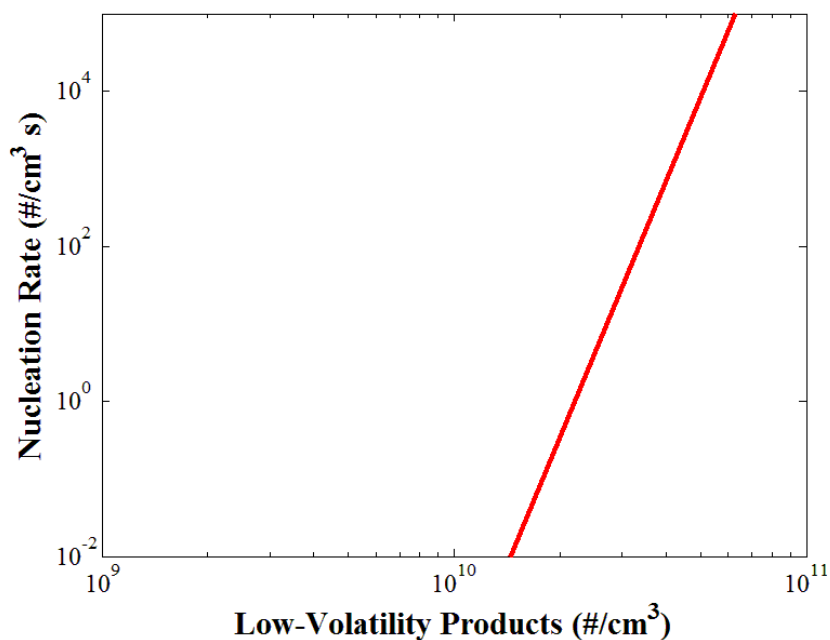


圖 3- 27 : 假設模式中核化與凝結為由整體低揮發性產物貢獻所使用之核化速率。

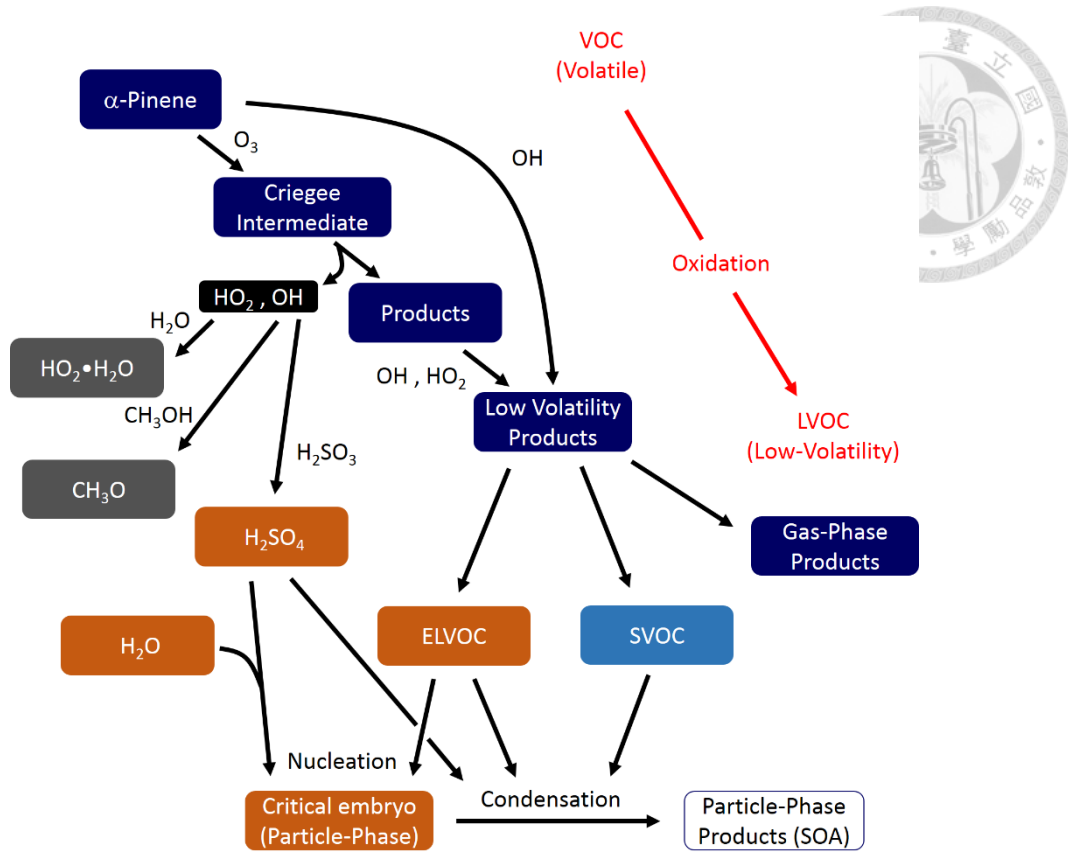


圖 3-28： α -蒎烯與臭氧反應之概念圖，其中包含與水氣、甲醇、亞硫酸水溶液之化學反應，以及低揮發性物質經由核化與凝結形成氣膠之物理過程。

附表

表 2-1：盒子模式計算使用之化學反應式及反應速率常數，溫度為 298 K，壓力為 1 atm。

No.	反應式	反應速率常數	單位
1	$\alpha\text{-pinene} + \text{O}_3 \rightarrow \text{Y}_1 + 0.8 \text{ OH} + 0.5 \text{ HO}_2$	0.128	$\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
2	$\alpha\text{-pinene} + \text{OH} \rightarrow \text{Y}_4$	7.7×10^4	$\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
3	$\text{Y}_1 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{Y}_2$	2×10^4	$\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
4	$\text{Y}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{Y}_3$	1.1×10^4	$\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
5	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	235	$\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
6	$\text{HO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.2×10^7	min^{-1}
7	$\text{SO}_2 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{HOSO}_2 + \text{M}$	2.2×10^3	$\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
8	$\text{HOSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{HO}_2$	647	$\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$
9 *	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{M}$	7.9×10^6	min^{-1}
10	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.5×10^3	$\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$

*第 9 式反應速率為 2.5 % 相對濕度之 SO_3 消耗速率。

表 3-1：在乾氣流環境中，改變初始臭氧濃度之 SMPS 測量結果。

初始臭氧濃度 (ppm)	總數量濃度 ($\# / \text{cm}^3$)	眾數粒徑 (nm)	總質量濃度 ($\mu\text{g} / \text{m}^3$)
0	4.6	Na	3.8×10^{-3}
0.043	5.2×10^3	16.5	3.5×10^{-2}
0.056	6.6×10^4	28.2	1.1
0.078	1.7×10^5	35.7	5.9
0.086	2.0×10^5	36.8	7.4
0.093	2.6×10^5	38.6	11.5
0.100	2.9×10^5	41.5	15.6
0.106	5.8×10^5	42.0	31.9
0.107	4.6×10^5	43.9	29.2
0.109	4.3×10^5	44.5	28.0
0.114	6.8×10^5	44.6	45.2
0.118	6.3×10^5	45.6	44.6
0.120	6.8×10^5	44.1	43.6

表 3-2：在不同初始臭氧濃度之環境中，改變相對濕度之 SMPS 測量結果。

濕度 (%)	總數量濃度 (# / cm ³)	總質量濃度 (μg / m ³)	濕度 (%)	總數量濃度 (# / cm ³)	總質量濃度 (μg / m ³)
初始臭氧濃度 = 0.056 ppm			初始臭氧濃度 = 0.078 ppm		
< 1	6.6 × 10 ⁴	1.1	< 1	1.7 × 10 ⁵	5.9
36	3.0 × 10 ⁴	0.4	36	1.6 × 10 ⁵	4.0
54	1.8 × 10 ⁴	0.2	54	1.1 × 10 ⁵	2.4
初始臭氧濃度 = 0.086 ppm			初始臭氧濃度 = 0.093 ppm		
< 1	2.0 × 10 ⁵	7.4	< 1	2.6 × 10 ⁵	11.5
36	1.6 × 10 ⁵	4.6	36	2.5 × 10 ⁵	8.5
54	1.0 × 10 ⁵	2.7	54	1.7 × 10 ⁵	5.6
初始臭氧濃度 = 0.100 ppm			初始臭氧濃度 = 0.106 ppm		
< 1	2.9 × 10 ⁵	15.6	< 1	5.8 × 10 ⁵	31.9
36	2.4 × 10 ⁵	9.7	36	4.6 × 10 ⁵	23.6
54	1.9 × 10 ⁵	7.5	54	3.7 × 10 ⁵	19.2
初始臭氧濃度 = 0.107 ppm			初始臭氧濃度 = 0.109 ppm		
< 1	4.6 × 10 ⁵	29.2	< 1	4.3 × 10 ⁵	28.0
36	4.1 × 10 ⁵	21.4	36	3.5 × 10 ⁵	18.5
54	2.9 × 10 ⁵	15.2	54	2.9 × 10 ⁵	15.6
初始臭氧濃度 = 0.114 ppm			初始臭氧濃度 = 0.118 ppm		
< 1	6.8 × 10 ⁵	45.2	< 1	6.3 × 10 ⁵	44.6
36	5.2 × 10 ⁵	34.7	36	5.6 × 10 ⁵	36.7
54	4.8 × 10 ⁵	31.2	54	4.3 × 10 ⁵	30.1
初始臭氧濃度 = 0.120 ppm					
< 1	6.8 × 10 ⁵	43.6			
36	5.3 × 10 ⁵	34.3			
54	4.2 × 10 ⁵	27.8			

表 3-3：在初始臭氧濃度為 0.112 ppm 之環境中，加入 3900 ppm 之甲醇的 SMPS 測量結果。

初始臭氧濃度 (ppm)	甲醇濃度 (ppm)	總數量濃度 (#/ cm ³)	總質量濃度 (µg / m ³)
0.112	0	5.5×10^5	37.0
	3900	8.4×10^3	0.03

表 3-4：以初始臭氧濃度為 0.046 ppm 之狀態為基礎，加入 SO₂ 或調高初始臭氧濃度之 SMPS 測量結果，初始α-蒎烯濃度為 15.4 ppm。

初始臭氧濃度 (ppm)	SO ₂ 濃度 (ppm)	相對濕度 (%)	總數量濃度 (#/ cm ³)	總質量濃度 (µg / m ³)
0.046	0	< 1	3.9×10^3	0.02
	6.3	2.5	1.7×10^6	5.9
0.077	0	< 1	3.4×10^5	6.2

表 3-5：以初始臭氧濃度為 0.046 ppm 之狀態為基礎，加入 SO₂ 或調高初始臭氧濃度，經過管壁修正之實驗值與粒徑譜模式模擬之結果的比較，初始α-蒎烯濃度為 15.4 ppm。

		實驗值(WLC)	模式模擬
初始臭氧濃度 = 0.046 ppm	總數量濃度 (# / cm ³)	5.1×10^3	1.1×10^4
	總質量濃度 (µg / m ³)	0.02	0.01
	氣膠態 SVOC 莫爾比例 (%)	Na*	49
初始臭氧濃度 = 0.046 ppm	總數量濃度 (# / cm ³)	2.1×10^6	1.9×10^6
	總質量濃度 (µg / m ³)	6.8	4.9
初始 SO ₂ 濃度 = 6.3 ppm (RH = 2.5 %)	氣膠態 SVOC 莫爾比例 (%)	Na*	47
初始臭氧濃度 = 0.077 ppm	總數量濃度 (# / cm ³)	3.7×10^5	2.9×10^5
	總質量濃度 (µg / m ³)	6.6	5.9
	氣膠態 SVOC 莫爾比例 (%)	Na*	74

*本研究沒有測量氣膠態之 SVOC 莫爾比例

表 3-6：粒徑譜模式中，使用不同參數假設值並進行擬合之各項數值設定。

模擬結果	低揮發性產物 α	SVOC 飽和蒸氣壓(bar)	核化物質	核化速率
圖 3-16	0.45	2.3×10^{-9}	ELVOC H_2SO_4	圖 3-14 圖 3-15
圖 3-22	1	3.2×10^{-9}	ELVOC	圖 3-23
圖 3-24	0.1	3.7×10^{-10}	ELVOC	圖 3-25
圖 3-26	0.2	Na*	低揮發性產物	圖 3-27

*圖 3-26 設定之飽和蒸氣壓(整體低揮發性產物)為 5.4×10^{-10} bar。