

箱型光化模式之初步發展驗證與應用

柳中明

盧開新

台灣大學大氣科學系

服預備軍官役

(中華民國八十年七月五日收稿；中華民國八十年九月十四日定稿)

摘 要

本地由於汽機車數量龐大，交通易阻塞，且機車所佔比例相當大，所以空氣中NOx、NMHC不僅含量高，且NMHC/NOx比值和NMHC中組成成份等，均與國外大不相同，左(1991)正在發展儀器，期望實測出NMHC組成成份等資料。本文則期望發展一能任意調整NMHC組成的城市箱型光化模式，以利未來廣泛應用。所發展之模式，乃源自Lin et al.(1988)的鄉村光化模式，主要加入Toluene, m-xylene等高反應碳氫化合物之化學反應，以形成城市光化模式。同時，並收集10個國外煙霧室實驗數據，進行驗證分析，以修正模式中可能之誤差，並了解模式之狀況。最後，再分析清晨汽機車排放之NMHC組成成份不同，所可能對中午臭氧累積之影響情形。基本上，此次研究經驗，將有助於未來收集本地NMHC組成成份資料後，進一步調整模式，以確切代表本地特徵。

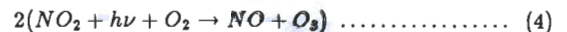
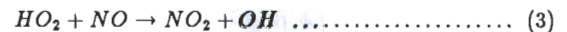
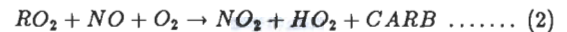
關鍵詞：大氣化學，近地面臭氧，城市光化霧

一、前 言

產生光化煙霧重要的元素就是碳氫化合物(Hydrocarbons)、氮氧化物(NO_x, Nitrogen oxides)以及日照，再配合適當的氣象條件等結合一起，即可能引發一連串的光化反應而生成O₃、PAN等二次污染物(Secondary pollutant)，而NO_x、碳氫化合物即稱為一次污染物(Primary pollutant)。Haagen-Smit(1952)經由對洛杉磯地區植物的研究，辨識出氧化的碳氫化合物(Oxygenated hydrocarbons)是為煙霧(Smog)生成的關鍵，當時知道碳氫化合物和氮氧化物在紫外線照射之下會生成氧化的碳氫化合物，他利用紫外線照射適量的(約數ppm)庚烷(Heptane)和氮氧化物而產生了一種類似洛杉磯地區的污染物(Whitten, 1983)。

為了便於說明，可用一相當簡化的機制來

說明煙霧生成的情形(Lin, et al., 1988; Liu, et al., 1987):



其中RO₂表示碳氫化合物被氧化後的過氧基(Alkylperoxy radicals)，NMHC代表非甲烷碳氫化合物(Non-Methane Hydrocarbons)，CARB表示羰基化合物(Carbonyl compounds, C=O)。式(1)是碳氫化合物被OH(羥基, Hydroxyl radical)氧化形成RO₂，式(2)、式(3)表示過氧基(包括RO₂和HO₂)把NO轉換成NO₂，式(4)表示經由NO₂光解後產生臭氧。而CARB可再進一步被氧化

而產生更多的臭氧及二次污染物。在極少量的 *NMHCs* 濃度下，*CO* 和 *CH₄* 則扮演著和 *NMHC* 同樣的角色，而使光化反應進行。值得一提的是，在上述整個反應內，*NO_x* (*NO* + *NO₂*) 和 odd hydrogen (*OH* + *HO₂*) 並未直接被消耗，因此在光化臭氧生成的反應中扮演著催化劑角色。

人為 *NMHC* (非甲烷碳氫化合物) 主要來自交通運輸、石油提煉、汽油製造及有機溶劑，美國環保署估算全年排放約 3×10^7 公噸。天然的 *NMHC* 則主要是來自樹木排放的 Isoprene 和 α -pinene，以及非 *NMHC* 的 *CH₄* 和 *CO*。細分人為 *NMHC* 包括了烷類 (Alkanes)、烯類 (alkenes)、醛類 (Aldehydes) 以及芳香族類 (Aromatics)。大體而言，美國地區天然 *NMHC* 排放量約與人為排放量相當 (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986)。由於城市屬於污染情況嚴重地區，故其碳氫化合物的特色以人為的 *NMHC* 為代表，而鄉村地區保留了較未受污染的空氣品質特色 (或說是局部性污染較不重要)，故其碳氫化合物以天然排放的 *NMHC* 為主。即城市以烷類、烯類、醛類及芳香族類為 *NMHC* 代表，鄉村地區則還須考慮 Isoprene 及 α -pinene。

早期的光化煙霧研究著重於其可能的形成機制，包括可能的反應路徑及反應速率常數的實驗室數據、氣體分子吸收截面 (absorption cross section) 與輻射波長的相關，以及光解速率等的研究。隨著前述研究工作的加強與改進，再加上數目龐大的煙霧室 (smog chamber) 實驗的建立，使吾人經由電腦模式建立一個能描述某一或某些反應物種之所有可能反應的化學動力機制，例如 Killus and Whitten (1982) 所建立的一個描述甲苯 (Toluene) 的詳細光化機制，包含了 106 個反應式。但由於下面幾點原因，使得我們不得不對詳細光化機制簡化 (condensed) 或濃縮：(1) 目前尚未有一套能完整描述在大氣內被觀測到的碳氫化合物的詳細光化機制，(2) 目前可用的電腦資源仍有限，尤其是模式還須考慮大氣的傳送及亂流過程，(3) 許多濃縮的光化機制已被評估為可信，而能適當地模擬出煙霧室實驗或真實的大氣情況。濃縮簡化的方式包括 (1) 總括性結構 (Lumped-structure) 機制 (例如 Whitten et al., 1980)。(2) 總括性分子 (Lumped-molecule) 機制 (例

如 Atkinson et al., 1982; Lurmann et al., 1986)。

目前的光化學空氣品質模式亦可分類為箱型模式 (Box Model)、軌跡模式 (Trajectory Model)、網格模式 (Grid Model) 以及 *EKMA* 模式 (Empirical Kinetic Modeling Approach)。(Seinfeld, 1988)。

箱型模式是為最簡單的數值模式，考慮的污染地區是一個單一體積空間 (a Box)，以地面為底，逆溫層高度為頂，水平範圍可能涵蓋數百平方公里，基本構想是一次污染物被排放入此污染空間受到日照而進行充分的光化學反應，並假設污染物在被排放後立刻均勻混合，此亦為光化煙霧室 (smog chamber) 的基本實驗構想。另外並可考慮空氣的流通現象，包括風場及上層邊界改變。在以上條件下，箱型模式污染物濃度是為以下幾項的平衡：(1) 污染物光化生成或衰減，(2) 污染物流入與流出，(3) 箱內污染源排放強度，(4) 箱型體積的擴展或壓縮。箱型模式優點在於模擬結果可直接與光化煙霧室數據作驗證，作為光化反應動力機制評估的工具，以確定數值模擬光化反應之可信度，並可了解受污染地區物種濃度平衡關係和對該地區污染的貢獻，亦可為光化污染控制決策的分析參考依據。值得強調的是，由於箱型模式的簡易性，使得我們得以考慮較複雜的光化反應機制。

Liu et al. (1990)，柳等 (1990)，Liu and Liu (1991) 等對台北近地面臭氧特徵曾作過詳細分析，並指出台北龐大的汽機車所排放之 *NMHC* 與 *NO₂* 量配合充份太陽輻射，確足以促發臭氧生成之光化反應。同時，由於本地機車數量多，且排放之未充分燃燒 *NMHC* 量大，是以空氣中 *NMHC* 的組成成份與國外並不相同。此項疑問，目前左 (1991) 已在進行研究中。此外，由於同一原因，所以 *NMHC/NO₂* 之比值約為 15，亦大於美國典型都市內以汽車排放廢氣為主之 *NMHC/NO₂* 值 (約 5-6)。此項比值之大小與臭氧生成之非線性變化 (Lin et al., 1988) 關係相當密切。一般而言在 *NMHC* 或 *NO* 之排放量固定下，*NMHC/NO₂* 之比值愈大，生成臭氧之效率愈佳。

基於上述所言有關本地污染之獨特特徵，以及光化煙霧模式研發上之困難，作者決定發展一能任意調整 *NMHC* 組成的箱型城市光化模式，以利未來在本地之廣泛應用。

二、模式之基本架構

本研究的主要發展重點為：修改Lin et al.(1988)的光化模式，使其具有任意調整NMHC成份的功能，並與國外煙霧資料相驗證，以確定具有模擬城市光化煙霧的能力。

Lin et al. (1988) 模式曾被用來研究臭氧生成與其光化前趨物質(precursor)(即 NO_x 或NMHC)消耗之關係，特別著重於前趨物質濃度與臭氧濃度生成的非線性相關。結果顯示NMHC成份、NMHC與 NO_x 比值大小、天然碳氫化合物(Isoprene, α -pinene)的背景濃度、一氧化碳和甲烷等，在決定臭氧生成之非線性變化上扮演著主要角色。Lin et al. 模式並曾用於一個一維光化亂流傳送模式中(Trainer et al., 1987)，以研究遠離污染地區中，天然碳氫化合物對氫氧基(OH)和過氧烷基(RO_2)的影響。基本上，此模式在模擬鄉村光化煙霧方面已見相當之公信力，但並不適用於模擬城市光化煙霧，所以以下本研究將說明如何修改此模式，使具模擬城市光化煙霧的能力與調整NMHC成份的功能。

2.1 基本架構

本文修改Lin et al.(1988)的箱型模式，修改重

點包括(1)首先作程式上的結構化處理，使得主程式縮小約為原來的六分之一，(2)參考Killus and Whitten(1982)、Atkinson and Lloyd (1984)、Leone and Seinfeld(1985)、Lurmann et al., (1986)、Gery et al., (1989)等，以加入新的碳氫反應物種和新的光化反應式及中間產物，使之能模擬都市空氣污染的情形。其中包括加入屬於烷類(alkanes)的2, 3-dimethylbutane(Leone and Seinfeld, 1985)，芳香族類(aromatics)的Toluene與m-xylene，烯類(alkenes)的trans-2-Butene與propionaldehyde，酮類(Ketone)的Acetone等的反應式。此外，由於無機光化反應部分，被了解的較完全且其反應式數目及反應物不多，故其反應式均予以保留。

原始模式由113個化學反應式和20個光解反應所組成，並預測21個長生命期(大於10min)與64個短生命期化學物種。目前修改過後(表一)，則包括170個反應式(包括了光解反應)，與85個短生命期和23個長生命期的反應物種。大體而言，模式中屬於短生命期的物種有(1)自由基，例如 HO_2 、OH、 $C_2H_5O_2$ 、 $C_3H_7O_2$ 等，(2)光解反應之物種，例如甲醛、乙醛、MEK、Acetone等，(3)反應中間產物，例如PAN。而屬於長生命期者則有CO、 H_2O 、NMHC等。模式中長生命期及短生命期的反應物種如表一的(H)及(I)

表一 模式中的光化反應機制與反應物種之說明

MODEL CHEMISTRY			
NO	REACTION	REACTION RATE	Code
<i>(A) INORGANIC REACTIONS:</i>			
1	$O_3 + h\nu \rightarrow O(^1D) + O_2$	$2.8 \times 10^{-3} jNO_2 (s^{-1})$	RO ₃
2	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	$2.2 \times 10^{-10} (cm^3 s^{-1})$	A ₈
3	$O(^1D) + H_2 \xrightarrow{-O_2} HO_2 + OH$	1×10^{-10}	A ₁₃
4	$O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$	2.87×10^{-11}	A _{K1}
5	$CO + OH \xrightarrow{-O_2} HO_2 + CO_2$	$1.5 \times 10^{-13} [1 + 0.6 \times P(atm)]$	A _{17A}
6	$H_2 + OH \xrightarrow{-O_2} HO_2 + H_2O$	$5.5 \times 10^{-12} \exp(-2000/T)$	A _{13B}
7	$HO_2 + OH \rightarrow H_2O + O_2$	$4.61 \times 10^{-11} \exp(230/T)$	A ₁₈
8	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.6 \times 10^{-12} \exp(-940/T)$	A ₁₉
9	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	$1.1 \times 10^{-14} \exp(-500/T)$	A ₂₁

10	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2$	$\text{---} > \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$[1.7 \times 10^{-33} \text{M} \cdot \exp(1000/\text{T}) + 2.3 \times 10^{-13} \exp(600/\text{T})] \times [1 + 1.4 \times 10^{-21} \exp(2200/\text{T}) \cdot (\text{H}_2\text{O})]$	A_{22}
11	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	$\text{---} > \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3.3 \times 10^{-12} \exp(-200/\text{T})$	A_{23}
12	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{h}\nu$	$\text{---} > 2\text{OH}$	$8.4 \times 10^{-4} j\text{NO}_2$	RH_2O_2
13	$\text{NO}_2 + \text{h}\nu$	$\text{---} > \text{NO} + \text{O}$	$j\text{NO}_2 = 9.32 \times 10^{-3}$	RNO_2
14	$\text{NO} + \text{O}_3$	$\text{---} > \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2 \times 10^{-12} \exp(-1400/\text{T})$	A_{26}
15	$\text{NO} + \text{HO}_2$	$\text{---} > \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3.7 \times 10^{-12} \exp(240/\text{T})$	A_{24}
16	$\text{NO}_2 + \text{O}_3$	$\text{---} > \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1.4 \times 10^{-13} \exp(-2500/\text{T})$	A_{43}
17	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{---} > 2\text{HNO}_2$	6×10^{-37}	A_{72}
18	$\text{NO}_3 + \text{h}\nu$	$\text{---} > \text{NO}_2 + \text{O}$	$32.9 j\text{NO}_2$	RNO_3
19	$\text{NO}_3 + \text{NO}$	$\text{---} > 2\text{NO}_2$	$1.7 \times 10^{-11} \exp(150/\text{T})$	A_{41}
20	$\text{HNO}_2 + \text{h}\nu$	$\text{---} > \text{OH} + \text{NO}$	$0.205 j\text{NO}_2$	RHNO_2
21	$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M}$	$\text{---} > \text{HNO}_3 + \text{M}$	$R = \left\{ \frac{R_0^2(T)[M]}{1 + R_0(T)[M]/R_\infty(T)} \right\} \times$ $\{1 + [\log_{10}(k_0(T)[M]/k_\infty(T))]^2\}^{-1}$ $0.6: \quad (\text{cm}^6 \text{ s}^{-1})$ $R_0(T) = R_0^{300} (T/300)^{-n}, \quad R_\infty(T) = R_\infty^{300} (T/300)^{-m}$ For $\text{R}_{A30}, R_0^{300} = 2.6 \times 10^{-30}, n = 3.2,$ $R_\infty^{300} = 2.4 \times 10^{-11}, m = 1.3,$	A_{30}
22	$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M}$	$\text{---} > \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M}$	For $\text{R}_{C71}, R_0^{300} = 1.8 \times 10^{-31}, n = 3.2,$ $R_\infty^{300} = 4.7 \times 10^{-12}, m = 1.4,$	C_{71}
23	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$\text{---} > \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	For $\text{R}_{A44}, R_0^{300} = 2.2 \times 10^{-30}, n = 4.3,$ $R_\infty^{300} = 1.5 \times 10^{-12}, m = 0.5,$	A_{44}
24	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$\text{---} > \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$\text{R}_{A44}/[1.1 \times 10^{-27} \exp(11200/\text{T})]$	A_{45}
25	$\text{OH} + \text{NO} + \text{M}$	$\text{---} > \text{HNO}_2$	For $\text{R}_{A71}, R_0^{300} = 7 \times 10^{-31}, n = 2.6,$ $R_\infty^{300} = 1.5 \times 10^{-11}, m = 0.5$	A_{71}
26	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{h}\nu$	$\text{---} > \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$3.6 \times 10^{-3} j\text{NO}_2$	RN_2O_5
27	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{---} > 2\text{HNO}_3$	1×10^{-30}	A_{73}
28	$\text{HNO}_4 + \text{h}\nu$	$\text{---} > \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$8.6 \times 10^{-4} j\text{NO}_2$	RPOX
29	$\text{OH} + \text{HNO}_4$	$\text{---} > \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$1.3 \times 10^{-12} \exp(380/\text{T})$	C_{73}
30	HNO_4	$\text{---} > \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$\text{R}_{C71} \times 4.76 \times 10^{26} \exp(-10900/\text{T})$	C_{74}
31	$\text{HNO}_3 + \text{h}\nu$	$\text{---} > \text{ON} + \text{MO}_2$	$9 \times 10^{-5} j\text{NO}_2$	RHNO_3
32	$\text{ON} + \text{HNO}_3$	$\text{---} > \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_3$	$7.2 \times 10^{-15} \exp(785/\text{T}) + \{1.9 \times 10^{-33} \exp(725/\text{T}) \cdot \text{M}\} / \{1 + 1.9 \times 10^{-33} \exp(725/\text{T}) \cdot \text{M}\} / [4.1 \times 10^{-16} \exp(1440/\text{T})]$	A_{29}

(B) ALKANE REACTIONS:a. Methane CH_4

33	$\text{CH}_4 + \text{OH}$	$\text{---} > \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2.4 \times 10^{-12} \exp(-1710/\text{T})$	A_{12}
34	$\text{CH}_4 + ({}^1\text{D})$	$\text{---} > \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH}$	1.4×10^{-10}	A_{11}
35	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$	$\text{---} > \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/\text{T})$	A_{66}

36	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$\text{---} > 2\text{HO}_2 + 2\text{CH}_2\text{O}^1$ $\text{---} > \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}^2$	$k = 1.9 \times 10^{-13} \exp(220/T)$ $k_1 = 0.38k, k_2 = 0.62k$	A ₆₄
37	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2$	$\text{---} > \text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$	$7.7 \times 10^{-14} \exp(1300/T)$	A ₆₃
38	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{OH}$	$\text{---} > \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}^1$ $\text{---} > \text{CH}_2 + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}^2$	$k = 1 \times 10^{-11}$ $k_1 = 0.56k, k_2 = 0.44k$	A ₆₅
39	$\text{CH}_3\text{OOH} + h\nu$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{CH}_2\text{O} + \text{OH} + \text{HO}_2$	$5 \times 10^{-4} j \text{NO}_2 \text{ S}^{-1}$	RCOH
40	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3 \times 10^{-12} \exp(-327/T)$	A ₂₀₃
b. Ethane C₂H₆				
41	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.1 \times 10^{-11} \exp(-1100/T)$	A ₈₄
42	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + \text{NO}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₈₅
c. Propane C₃H₈				
43	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.4 \times 10^{-11} \exp(-750/T)$	A ₈₆
44	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{NO}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₈₇
d. n- Butane C₄H₁₀				
45	$\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{OH}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.68 \times 10^{-11} \exp(-559/T)$	A ₈₈
46	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{NO}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > 0.9\text{NO}_2 + 0.6\text{HO}_2$ $+ 0.3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.3\text{CH}_3\text{CHO}$ $+ 0.47\text{MEK} + 0.13\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₈₉
47	$\text{MEK} + \text{OH}$	$\text{---} > \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	8.8×10^{-13}	A ₁₁₄
48	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{COCH}_3 + \text{NO}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₁₅
49	$\text{MEK} + h\nu$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$3.2 \times 10^{-3} j \text{NO}_2$	RMEK
e. 2,3- dimethyl butane (CH₃)₂CHCH(CH₃)₂				
50	$\text{DIBUT} + \text{OH}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5.766×10^{-12}	A ₂₀₄
51	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2 + \text{NO}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > 0.9\text{NO}_2 + 0.9\text{CH}_3\text{COCH}_3$ $+ 0.9\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₂₀₅
(C) ALKENE REACTIONS:				
a. Ethene C₂H₄				
52	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{C}_2\text{H}_4\text{OHO}_2$	$2.18 \times 10^{-12} \exp(387/T)$	A ₉₀
53	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OHO}_2 + \text{NO}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > 2\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₉₁
54	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_3$	$\text{---} > \text{CH}_2\text{O} + 0.4\text{CH}_2\text{O}_2$ $+ 0.12\text{HO}_2 + 0.42\text{CO} + 0.06\text{CH}_4$ $+ 0.21\text{H}_2\text{O} + 0.18\text{CO}_2 + \text{H}_2$	$1.2 \times 10^{-14} \exp(-2633/T)$	A ₉₄
b. Propene C₃H₆				
55	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{C}_3\text{H}_6\text{OHO}_2$	$4.1 \times 10^{-12} \exp(544/T)$	A ₉₂
56	$\text{C}_3\text{H}_6\text{OHO}_2 + \text{NO}$	$\text{---}_{\text{O}_2} > \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO}$ $+ \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₉₃

57	$C_3H_6 + O_3$	$\longrightarrow 0.525HCHO + 0.5CH_3CHO$ $+ 0.2CH_2O_2 + 0.2CH_3CHO_2$ $+ 0.23HO_2 + 0.215CH_3O_2$ $+ 0.095OH + 0.33CO + 0.27CO_2$	$1.3 \times 10^{-15} \exp(-2105/T)$	A ₉₅
58	$CH_2O_2 + NO$	$\longrightarrow NO_2 + CH_2O$	7×10^{-12}	A ₉₇
59	$CH_2O_2 + NO_2$	$\longrightarrow NO_3 + CH_2O$	7×10^{-13}	A ₉₈
60	$CH_2O_2 + H_2O$	$\longrightarrow HCOOH + H_2O$	4×10^{-18}	A ₁₀₁
61	$CH_3CHO_2 + NO$	$\longrightarrow CH_3CHO + NO_2$	7×10^{-12}	A ₁₀₂
62	$CH_3CHO_2 + NO_2$	$\longrightarrow CH_3CHO + NO_3$	7×10^{-13}	A ₁₀₃
63	$CH_3CHO_2 + CH_2O$	$\longrightarrow \text{Product}_3$	2×10^{-14}	A ₁₀₅
64	$CH_3CHO_2 + H_2O$	$\longrightarrow CH_3COOH + H_2O$	4×10^{-18}	A ₁₀₆

c. Irons-2 Butene $CH_3CH=CHCH_3$

65	$C_4H_8 + OH$	$\xrightarrow{-O_2} 1.8CH_3CHO + 0.9NO_2$ $+ 0.9HO_2-NO$	$1.1 \times 10^{-11} \exp(549/T)$	A ₂₀₆
66	$C_4H_8 + O_3$	$\longrightarrow CH_3CHO + 0.4CH_3CHO_2$ $+ 0.3HO_2 + 0.2OH + 0.45CH_3O_2$	$7.5 \times 10^{-15} \exp(1050/T)$	A ₂₀₇

(D) ALDEHYDE/KETONE:

a. Formaldehyde $HCHO$

67	$CH_2O + OH$	$\xrightarrow{-O_2} HO_2 + H_2O + CO$	1×10^{-11}	A ₆₈
68	$CH_2O + h\nu$	$\xrightarrow{-2O_2} 2HO_2 + CO$	$3.3 \times 10^{-3} jNO_2$	RHO
69	$CH_2O + h\nu$	$\longrightarrow H_2 + CO$	$2.35 \times 10^{-3} jNO_2$	RH ₂

b. Acetaldehyde CH_3CHO

70	$CH_3CHO + h\nu$	$\xrightarrow{-O_2} CH_3O_2 + HO_2 + CO$	$2.58 \times 10^{-4} jNO_2$	RCH ₃ CH
71	$CH_3CHO + OH$	$\xrightarrow{-O_2} CH_3COO_2 + H_2O$	$6.9 \times 10^{-12} \exp(250/T)$	A ₈₀
72	$CH_3COO_2 + NO_2$	$\longrightarrow CH_3COO_2NO_2$ (PAN)	4.77×10^{-12}	A ₈₁
73	PAN	$\longrightarrow CH_3COO_2 + NO_2$	$2 \times 10^{-16} + \exp(-13543/T)$	A ₈₂
74	$CH_3COO_2 + NO$	$\xrightarrow{-O_2} CH_3O_2 + NO_2 + CO_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₈₃

c. Propionaldehyde C_2H_5CHO

75	$C_2H_5CHO + OH$	$\xrightarrow{-O_2} C_2H_5COO_2 + H_2O$	1.9×10^{-11}	A ₁₁₀
76	$C_2H_5COO_2 + NO_2$	$\longrightarrow CH_3CH_2COO_2NO_2$ (PPN)	4.77×10^{-12}	A ₁₁₁
77	PPN	$\longrightarrow C_2H_5COO_2 + NO_2$	$2 \times 10^{-16} \exp(-13543/T)$	A ₁₁₂
78	$C_2H_5COO_2 + NO$	$\xrightarrow{-O_2} C_2H_5O_2 + NO_2 + CO_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₁₃
79	$C_2H_5CHO + h\nu$	$\xrightarrow{-O_2} C_2H_5O_2 + CO + HO_2$	$8.4 \times 10^{-4} jNO_2$	RALD

d. Acetone CH_3COCH_3

80	$CH_3COCH_3 + h\nu$	$\xrightarrow{-O_2} CH_3COO_2 + CH_3O_2$	$1.2 \times 10^{-4} jNO_2$	RACT
81	$CH_3COCH_3 + OH$	$\xrightarrow{-O_2} CH_3COCH_2O_2 + H_2O$	$1.7 \times 10^{-11} \exp(-1230/T)$	A ₂₀₈
82	$CH_3COCH_2O_2 + NO$	$\longrightarrow NO_2 + HO_2 + CH_3COCHO$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₂₀₉
83	MGLY + hν	$\longrightarrow CH_3COO_2 + HO_2 + CO$	$1.9 \times 10^{-2} jNO_2$	RMXG
84	MGLY + OH	$\longrightarrow CH_3COO_2 + CO + H_2O$	1.73×10^{-11}	A ₁₂₄

(E)AROMATICS REACTIONS:a. Benzene C₆H₆

85	Benz + OH	$-\frac{1}{O_2} > 0.25HO_2 + 0.75ADDB + 0.25PHEN$	1.2×10^{-12}	A ₂₁₀
86	ADDB + NO	$-\rightarrow NO_2 + HO_2 + GLYX + DIAL$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₂₁₁
87	PHEN + OH	$-\frac{1}{O_2} > ADD_2$	2.8×10^{-11}	A ₂₁₂
88	PHEN + NO ₃	$-\rightarrow HNO_3 + Product$	2×10^{-12}	A ₂₁₃

b. Toluene C₆H₅CH₃

89	OH + Toluene	$-\frac{1}{O_2} > 0.217(Cresol + HO_2) + 0.62ADD + 0.163ARO_2$	6.4×10^{-12}	A ₁₁₆
90	ARO ₂ + NO	$-\rightarrow BENCHO + NO_2 + HO_2$	6.0×10^{-12}	A ₁₁₇
91	BENCHO + OH	$-\frac{1}{O_2} > NO_2 + H_2O + C_6H_5O_2-NO$	1.28×10^{-11}	A ₃₀₁
92	BENCHO + hν	$-\rightarrow Stable products$	$4.0 \times 10^{-3} jNO_2$	RBZA
93	ADD + NO	$-\frac{1}{O_2} > NO_2 + HO_2 + 0.8MGLY + 0.8DIAL + 0.2(CHO)_2 + 0.05MDAL + 0.15ADAL$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₁₈
94	Cresol + OH	$-\frac{1}{O_2} > ADD_2$	4.25×10^{-11}	A ₁₆₉
95	Cresol + NO ₃	$-\rightarrow HNO_3 + product$	1×10^{-11}	A ₁₇₁
96	OH + DIAL	$-\rightarrow ERO_2 + H_2O$	2.9×10^{-11}	A ₁₁₉
97	ERO ₂ + NO ₂	$-\rightarrow ERO_2NO_2$	4.77×10^{-12}	A ₁₂₀
98	ERO ₂ NO ₂	$-\rightarrow ERO_2 + NO_2$	$2 \times 10^{16} \exp(-13543/T)$	A ₁₂₁
99	ERO ₂ + NO	$-\rightarrow 3NO_2 + HO_2 + (CHO)_2 + CO + CO_2 - 2NO$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₂₂
100	DIAL + hν	$-\rightarrow ERO_2 + HO_2$	$5 \times 10^{-3} jNO_2$	RDIAL
101	OH + GLYX	$-\rightarrow HO_2 + 2CO + H_2O$	1.15×10^{-11}	A ₁₂₃
102	GLYX + hν	$-\rightarrow 0.13HCHO + 1.87CO$	$0.008 jNO_2$	RGLY
103	ADD ₂ + NO	$-\rightarrow NO_2 + HO_2 + A$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₂₁₄
104	A + OH	$-\frac{1}{O_2} > H_2O + AO_2$	1.5×10^{-11}	A ₂₁₅
105	AO ₂ + NO ₂	$-\rightarrow APAN$	4.77×10^{-12}	A ₂₁₆
106	APAN	$-\rightarrow AO_2 + NO_2$	$2 \times 10^{16} \exp(-13543/T)$	A ₂₁₇
107	AO ₂ + NO	$-\rightarrow 3NO_2 - 2NO + HO_2 + GLYX + CO + CO_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₂₁₈

c. m-Xylene C₆H₄CH₃CH₃

108	XYLE + OH	$-\frac{1}{O_2} > 0.17DMP + 0.17HO_2 + 0.83ADDX$	2.4×10^{-11}	A ₂₁₉
109	ADDX + NO	$-\frac{1}{O_2} > NO_2 + HO_2 + MGLY + 0.5MDAL + 0.5ADAL$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₂₂₀
110	DMP + OH	$-\frac{1}{O_2} > ADD_2$	7×10^{-11}	A ₂₂₁
111	DMP + NO ₃	$-\rightarrow HNO_3 + Product$	1.5×10^{-11}	A ₂₂₂
112	OH + MDAL	$-\rightarrow XCO_3 + H_2O$	1.5×10^{-11}	A ₂₂₃
113	OH + ADAL	$-\rightarrow 0.5YCO_3 + 0.5ZCO_3 + H_2O$	3.0×10^{-11}	A ₂₂₄
114	XCO ₃ + NO ₂	$-\rightarrow XPAN$	4.77×10^{-12}	A ₂₂₅

115	YCO ₃ +NO ₂	-->YPAN	4.77×10 ⁻¹²	A ₂₂₆
116	ZCO ₃ +NO ₂	-->ZPAN	4.77×10 ⁻¹²	A ₂₂₇
117	XPAN	-->XCO ₃ +NO ₂	2×10 ¹⁶ exp(-13543/T)	A ₂₂₈
118	YPAN	-->YCO ₃ +NO ₂	2×10 ¹⁶ exp(-13543/T)	A ₂₂₉
119	ZPAN	-->ZCO ₃ +NO ₂	2×10 ¹⁶ exp(-13543/T)	A ₂₃₀
120	XCO ₃ +NO	-->3NO ₂ -2NO+0.5HO ₂ +0.5GLYX+0.5MGLY +0.5CH ₃ CO ₃ +0.5CO	4.2×10 ⁻¹² exp(180/T)	A ₂₃₁
121	YCO ₃ +NO	-->3NO ₂ -2NO+0.5GLYX +0.5CH ₃ CO ₃ +0.5CO +CO ₂ +0.5MGLY+0.5HO ₂	4.2×10 ⁻¹² exp(180/T)	A ₂₃₂
122	ZCO ₃ +NO	-->3NO ₂ -2NO+HO ₂ +MGLY +CO+CO ₂	4.2×10 ⁻¹² exp(180/T)	A ₂₃₃
123	MDAL+hν	-->0.5HO ₂ +0.5CH ₃ CO ₃ +0.5ERO ₂ +0.5XCO ₃	3×10 ⁻⁷ NO ₂	RMDAL
124	ADAL+hν	-->HO ₂ +0.5YCO ₃ +0.5ZCO ₃	3×10 ⁻⁷ NO ₂	RADAI

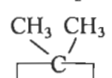
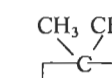
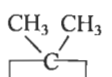
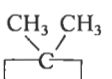
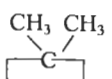
(E) Biogenic VOC REACTIONS:

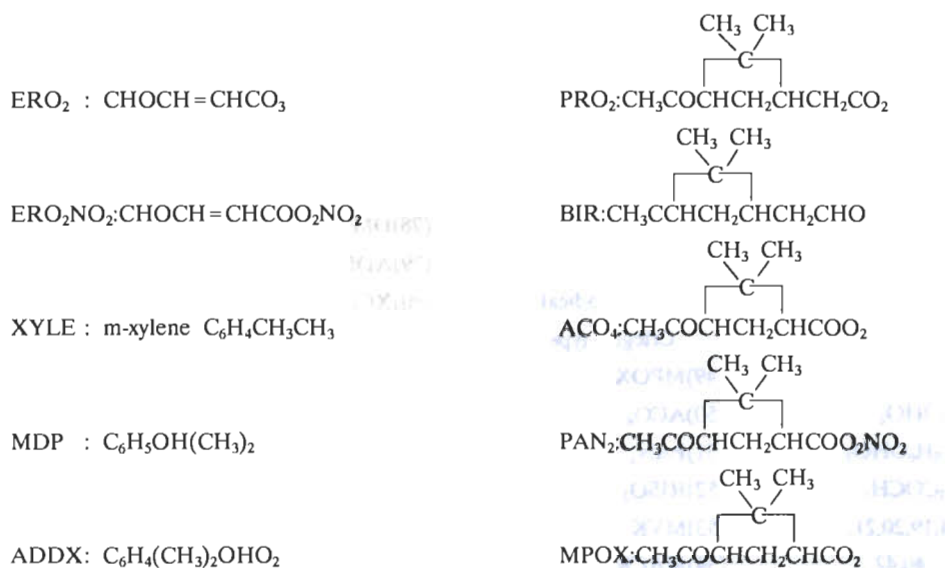
a. Isoprene CH₂=CCH₃CH=CH₂

125	Isoprene+OH	--> _{O₂} RISO ₂	1.5×10 ⁻¹¹ exp(500/T)	A ₁₄₁
126	RISO ₂ +NO	-->0.9NO ₂ +0.45MVK+ 0.45MACR+0.9HO ₂ + 0.9HCHO	4.2×10 ⁻¹² exp(180/T)	A ₁₄₂
127	Isoprene+o ₃	-->0.5HCHO+0.2MVK +0.3MACR+0.2CH ₂ OO +0.05HO ₂ +0.2CO +0.2MVKOO+0.3MAOO	7×10 ⁻¹⁵ exp(-1900/T)	A ₁₄₃
128	MVKOO+NO	-->MVK+NO ₂	4.2×10 ⁻¹² exp(180/T)	A ₁₄₄
129	MVKOO+NO ₂	-->MVK+NO ₃	7×10 ⁻¹³	A ₁₄₅
130	MVKOO+H ₂ O	-->Stable products	3.4×10 ⁻¹⁸	A ₁₄₆
131	MAOO+NO	-->MACR+NO ₂	4.2×10 ⁻¹² exp(180/T)	A ₁₄₇
132	MAOO+NO ₂	-->MACR+NO ₃	7×10 ⁻¹³	A ₁₄₈
133	MAOO+H ₂ O	--> _{O₂} Stable products	3.4×10 ⁻¹⁸	A ₁₄₉
134	MVK+OH	--> _{O₂} MVKO ₂	3.4×10 ⁻¹² exp(500/T)	A ₁₅₁
135	MVKO ₂ +NO	--> _{O₂} 0.9NO ₂ +0.6CH ₃ COO ₂ +0.6HAC+0.3HO ₂ +0.3HCHO+0.3MGLY	4.2×10 ⁻¹² exp(180/T)	A ₁₅₂
136	HAC+OH	--> _M HACO ₂	1.5×10 ⁻¹¹	A ₁₅₃
137	HACO ₂ +NO ₂	-->HPAN	4.7×10 ⁻¹²	A ₁₅₄
138	HPAN	-->HACO ₂ +NO ₂	2×10 ¹⁶ exp(-13543/T)(s ⁻¹)	A ₁₅₅
139	HACO ₂ +NO	--> _{O₂} HO ₂ +HCHO+NO ₂	4.2×10 ⁻¹² exp(180/T)	A ₁₅₆
140	MACR+OH	-->MAOO ₂	1.02×10 ⁻¹¹	A ₁₅₇

141	MAOO ₂ +3NO	$-\frac{-}{M} > 3NO_2 + HO_2 + MGLY$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₅₈
142	MAOO ₂ +NO ₂	$-\frac{-}{-} > MPAN$	4.8×10^{-12}	A ₁₅₉
143	MPAN	$-\frac{-}{O_2} > MAOO_2 + NO_2$	$2 \times 10^{16} \exp(-13543/T) (s^{-1})$	A ₁₆₀
144	MACR+OH	$-\frac{-}{O_2} > MRO_2$	$3.9 \times 10^{-12} \exp(500/T)$	A ₁₆₁
145	MRO ₂ +NO	$-\frac{-}{-} > 0.9NO_2 + 0.9HO_2$ +0.9HCHO+0.9MGLY +0.1nitrate	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₆₂
146	MVK+O ₃	$-\frac{-}{-} > 0.5HCHO + 0.2CH_2OO$ +0.21HO ₂ +0.2MCRIG +0.2CO+0.15CH ₃ CHO +0.5MGLY+0.15CH ₃ COO ₂	$4 \times 10^{-15} \exp(-2000/T)$	A ₁₆₃
147	MACR+O ₃	$-\frac{-}{-} > 0.5HCHO + 0.5MGLY$ +0.2CH ₂ OO+0.35CO +0.21HO ₂ +0.2MCRIG +0.15CH ₃ O ₂ +Stable products	$4.4 \times 10^{-15} \exp(-2500/T)$	A ₁₆₄
148	MCRIG+NO	$-\frac{-}{-} > MGLY + NO_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₆₅
149	MCRIG+NO ₂	$-\frac{-}{-} > MGLY + NO_3$	7×10^{-13}	A ₁₆₆
150	MCRIG+H ₂ O	$-\frac{-}{-} > \text{Stable products}$	3.4×10^{-18}	A ₁₆₇
151	HAC+hν	$-\frac{-}{O_2} > HCHO + 2HO_2$	$2.58 \times 10^{-4} jNO_2$	RHAC
<i>b. α-Pinene</i>				
152	α-Pinene+OH	$-\frac{-}{O_2} > PINO_2$	$1.07 \times 10^{-11} \exp(500/T)$	A ₁₂₅
153	PINO ₂ +NO	$-\frac{-}{-} > PCHO + NO_2 + HO_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₂₆
154	RPCHO ₂ +NO	$-\frac{-}{-} > ALD_4 + HO_2 + NO_2$	4.77×10^{-12}	A ₁₂₇
155	PCHO+OH	$-\frac{-}{O_2} > PCO_3$	1.5×10^{-11}	A ₁₂₈
156	PCO ₃ +NO ₂	$-\frac{-}{-} > PIAN$	4.8×10^{-12}	A ₁₂₉
157	PIAN	$-\frac{-}{-} > PCO_3 + NO_2$	$2 \times 10^{16} \exp(-13543/T)$	A ₁₃₀
158	PCO ₃ +NO	$-\frac{-}{-} > PRO_2 + NO_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₃₁
159	PRO ₂ +NO	$-\frac{-}{-} > ALD_4 + HO_2 + NO_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₃₂
160	α-Pinene+O ₃	$-\frac{-}{-} > BIR$	$3.75 \times 10^{-15} \exp(-1170/T)$	A ₁₃₃
161	BIR+NO	$-\frac{-}{-} > PCHO + NO_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₃₄
162	BIR+NO ₂	$-\frac{-}{-} > PCHO + NO_3$	7×10^{-13}	A ₁₃₅
163	BIR+H ₂ O	$-\frac{-}{-} > \text{products}$	1.7×10^{-18}	A ₁₃₆
164	ALD ₄ +OH	$-\frac{-}{O_2} > ACO_4$	$6.8 \times 10^{-12} \exp(250/T)$	A ₁₃₇
165	ACO ₄ +NO ₂	$-\frac{-}{-} > PAN_2$	4.8×10^{-12}	A ₁₃₈
166	PAN ₂	$-\frac{-}{-} > ACO_4 + NO_2$	$2 \times 10^{16} \exp(-13543/T) (S^{-1})$	A ₁₃₉
167	ACO ₄ +NO	$-\frac{-}{-} > MPOX + NO_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₄₀
168	ALD ₄ +hν	$-\frac{-}{-} > MPOX + HO_2 + CO$	$2.58 \times 10^{-4} jNO_2$	RALD4
169	PCHO+hν	$-\frac{-}{-} > RPCHO_2 + HO_2$	$2.58 \times 10^{-3} jNO_2$	RPCHO
170	PCHO+hν	$-\frac{-}{-} > CH_3CHO + MVK$	$2.58 \times 10^{-4} jNO_2$	R ₂ PCHO

(G) SPECIES:

[M] : air density(molecule/cm ³)		XCO ₃ : CH ₃ COCH=CHCO ₃
MEK : Methyl ethyl Ketone	CH ₃ COC ₂ H ₅	YCO ₃ : CHOCH=CCH ₃ CO ₃
DIBUT: 2,3-dimethyl(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂ butane		ZCO : CHOCCH ₃ =CHCO ₃
PAN : Peroxy acetyl nitrate	CH ₃ COO ₂ NO ₂	XPAN : CHOCH=CCH ₃ CO ₃ NO ₂
PPN : peroxy proxynitrate	CH ₃ CH ₂ COO ₂ NO ₂	YPAN : CHOCH=CCH ₃ CO ₃ NO ₂
MGLY: Methyl glyoxal	CH ₃ COCHO	ZPAN : CHOC(CH ₃)=CHCO ₃ NO ₂
BENZ : Benzene	C ₆ H ₆	Isoprene:CH ₂ =C(CH ₃)CH=CH ₂
BENCHO: Benzaldehyde	C ₆ H ₅ CHO	RISOO₂:Isoprene RO₂
ADDB:	C ₆ H ₆ (OH) ₂	MVK : Methyl vinyl ketone CH ₃ COCH=CH ₂
PHEN : Phenol	C ₆ H ₅ OH	MACR : Meth Acrolein CH ₂ =CCH ₃ CHO
Toluene:	C ₆ H ₅ CH ₃	MVKO ₂ : MVK RO ₂
Cresol:	C ₆ H ₄ CH ₃ OH	MAOO : CH ₂ =CCH ₃ CHOO
ADD :	C ₆ H ₃ CH ₃ OHO ₂	HAC:Hydroxy Acet aldehyde HOCH ₂ CHC
ADD ₂ :	C ₆ H ₄ CH ₃ OHOHO ₂	HACO ₂ :HOCH ₂ CO ₃
DIAL : conjugated &-dicarbonyl	CHOCH=CHCHO	HPAN:HOCH ₂ CO ₃ NO ₂
GLYS : glyoxal	(CHO) ₂	MAOO ₂ :CH ₂ =CCH ₃ CO ₃
MDAL: CH ₃ COCH=CHCHO		MRO ₂ :MACR RO ₂
ADAL : CHOCH=CCH ₃ CHO		MPAN:CH ₂ =CCH ₃ CO ₃ NO ₂
ARO ₂ : C ₆ H ₅ CH ₂ O ₂		MCRIG:CH ₃ COCHOO(Criegee biradical)
A : C ₆ H ₅ OH(OH)CHO		<i>α</i> -pinene
APAN : C ₆ H ₅ OHOHCO ₃ NO ₂		PINO ₂ : <i>α</i> -pinene RO ₂
AO ₂ : C ₆ H ₅ OHOHCO ₃		
		PCHO:CH ₃ COCHCH ₂ CHCH ₂ CHO
		
		RPCHO ₂ :CH ₃ COCHCH ₂ CHCH ₂ O ₂
		
		ALD ₄ :CH ₃ COCHCH ₂ CHCHO
		
		PCO ₃ :CH ₃ COCHCH ₂ CHCH ₂ COO ₂
		
		PIAN:CH ₃ COCHCH ₂ CHCH ₂ COO ₂ NO ₂

(H) Long Lived Species in Model:

- | | | |
|---|---|--|
| (1)O _x =O ₃ +NO ₂ +2NO ₃ +3N ₂ O ₅
+HO ₂ NO ₂ | (8)NO | (17)Benzene C ₆ H ₆ |
| (2)NO _x =NO+NO ₂ +NO ₃ +2N ₂ O ₅
+HNO ₂ +HO ₂ NO ₂ | (9)NO ₂ | (18)Toluene C ₆ H ₅ CH ₃ |
| (3)HNO ₃ | (10)NO+NO ₂ | (19)Cresol C ₆ H ₄ CH ₃ OH |
| (4)H ₂ O ₂ | (11)Ethane C ₂ H ₆ | (20)α-Pinene |
| (5)CH ₃ OOH | (12)Propane C ₃ H ₈ | (21)Isoprene |
| (6)CO | (13)Butane C ₄ H ₁₀ | (22)2,3-Dimethyl butane
(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂ |
| (7)H ₂ O | (14)Ethylene C ₂ H ₄ | (23)m-xylene C ₆ H ₄ CH ₃ CH ₃ |
| | (15)Propylene C ₃ H ₆ | |
| | (16)Butylene C ₄ H ₈ | |

(I) Short Lived Species in Model:

- | | | |
|---|--|---|
| (1)OH | (30)PPN | (62)MPAN |
| (2)HO ₂ | (31)XO ₂ C ₂ H ₄ O ₂ COCH ₃ | (63)MRO ₂ |
| (3)NO ₃ | (32)ARO ₂ | (64)MCRIG CH ₃ COCHOO |
| (4)N ₂ O ₅ | (33)ADD | (65)NO |
| (5)HONO | (34)Benzaldehyde | (66)NO ₂ |
| (6)CH ₃ O ₂ | (35)DIAL | (67)Methyl Alcohol CH ₃ OH |
| (7)HCHO | (36)MGLY CH ₃ COCHO | (68)C ₆ H ₁₃ O ₂ |
| (8)OH+HO ₂ +HNO ₄ | (37)ERO ₂ | (69)CH ₃ COCHO ₂ |
| (9)NO ₃ +N ₂ O ₅ | (38)ERO ₂ NO ₂ | (70)ADDB |
| (10)H ₂ O ₂ | (39)GLYX CHOCHO | (71)PHEN |
| (11)CH ₃ OOH | (40)PINO ₂ | (72)ADD ₂ |

(12)HO ₂ NO ₂	(41)PCHO	(73)MDAL
(13)CH ₂ CHO	(42)PRCHO ₂	(74)ADAL
(14)CH ₃ COO ₂	(43)ALD ₄	(75)A
(15)PAN	(44)Dummy	(76)APAN
(16)PAN+CH ₃ COO ₂	(45)PCO ₃	(77)AO ₂
(17)CH ₂ O ₂ , Criegee	(46)PIAN	(78)DMP
(18)CH ₃ CHO ₂ Criegee	(47)PRO ₂	(79)ADDX
(19)C ₂ H ₅ O ₂	(48)BIR bi-radical	(80)XCO ₃
	Criegee type	(81)YCO ₃
(20)PROPO ₂ C ₃ H ₇ O ₂	(49)MPOX	(82)XPAN
(21)ETYO ₂ C ₂ H ₄ OHO ₂	(50)ACO ₄	(83)YPAN
(22)PROPYO ₂ C ₃ H ₆ OHO ₂	(51)PAN ₂	(84)ZCO ₃
(23)Acetone CH ₃ COCH ₃	(52)RISO ₂	(85)ZPAN
(24)RO ₂ SUM=14,19,20,21, 26,29,31,32,37,40,42, 45,47,50,52,57,59,61, 63	(53)MVK	
	(54)MACR	
	(55)MVKOO	
(25)NO+NO ₂	(56)MAOO	
(26)BUTO ₂ C ₄ H ₉ O ₂	(57)MVKO ₂	
(27)RCHO C ₂ H ₃ CHO	(58)HAC	
(28)MEK	(59)HACO ₂	
(29)RCOO ₂ C ₂ H ₃ COO ₂	(60)HPAN	
	(61)MAOO ₂	

(J)Smog Chamber Wall Effect:

- (a)Oeone destruction rate , $\beta \times 2.78 \times 10^{-5}[\text{O}_3] \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
 (b)HNO₃ loss rate , $2.78 \times 10^{-4}[\text{HNO}_3] \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$
 (c)OH flux , $\alpha \times j\text{NO}_2 \times \{0.39 \times 10^{-9}[\text{M}] + 1.37 \times 10^{-3}[\text{NO}_2]\} (\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1})$

表一來源：Lin et al.(1988); Trainer et al.(1987); Killus and Whitten (1982); Atkinson and Lloyd (1984); Leone and seinfeld(1985); Lurmann et al.(1986); Gery et al.(1989).

所示。

模式基本架構為解一組非線性常微分聯立方程組：

$$\frac{dN_i}{dt} = P - LN_i$$

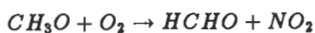
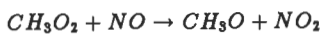
N_i : 某個化學物種濃度 #/cm³
 P : 化學反應生成率
 L : 化學反應損失率

此式用化學動力反應機制，考慮 170 個反應式及 108 個反應物種，其每一個物種瞬時濃度變率是為所有生成率與損失率之平衡。 P 及 L 均為其它物種濃度之函數。此外，由於空氣污染物在污染空間內會因地表的碰撞、吸附或受雨水沖刷，而影響其濃度，此即沉降作用 (Deposition effect)，模式中考慮甲醛、乙醛、 H_2O_2 、 CH_3OOH 、Acetone、MEK、DIAL、GLYX 等之乾沉降 (Dry deposition)，其大小假設為與其濃度成正比關係，例如甲醛之乾沉降大小是 $0.1 \times 10^{-5} \times [HCHO]$ ， $[HCHO]$ 為甲醛濃度，而其濃度前之係數 1.0×10^{-5} 相當於地表沉降速度 $1cm/sec$ 。又如 H_2O_2 之乾沉降大小是 $1.0 \times 10^{-5} [H_2O_2]$ 。在模式中乾沉降效應是合併於損失率來計算。

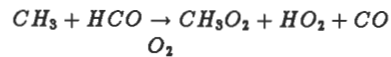
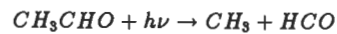
模式須先決定考慮那些物種及反應式，茲大略把本文化學機制中採用的非甲烷碳氫化合物分類如下：

Ethane		Toluene	
Propane	} Alkanes	m-xylene	} Aromatics
n-butane		Benzene	
2,3-dimethylbutane			
Ethene		Formaldehyde	
Propene	} Alkenes	Acetaldehyde	} Aldehydes
trans-2-butene		Propionaldehyde	和
		Acetone	Ketones
Isoprene			
α -pinene	Biogenic VOC (Volatile Organic Compounds)		

無機反應式列於表一的 (A) 部分，詳細碳氫反應見表一的 (B) ~ (F) 部分。由於吾人不可能把所有反應加以考慮，故某些簡化是必要的，例如反應 35 是為下面二式的代替：



CH_3O_2 把 NO 轉換成 NO_2 且生成 CH_3O ， CH_3O 因會立刻與 O_2 反應而形成 $HCHO$ 及 HO_2 ，因 O_2 的大量存在 (即第二式反應迅速)，故上二式可用反應 35 替代，同樣的簡化方式適用於模式中其它的 $RO_2 + NO$ 反應，例如乙烷氧化而生成的 $C_2H_5O_2$ (反應 42)，丙烷 (Propane) 被 OH 氧化而生成的過氧基 $C_3H_7O_2$ (反應 44)，丙烯 (propene) 被 OH 氧化而生成的 $C_3H_6(OH)O_2$ (反應 56) 等。其好處為在不影響模式預報準確性下，可減少要追蹤的反應中間產物，實際也是一種簡縮的技巧 (Lurmann, et al., 1986; Atkinson et al., 1982)。另一種簡化方式，考慮醛類中乙醛的光解可能反應路徑之一是：



同樣由於大氣中氧分子的大量存在，使得第二式反應極快而得以 OR 合併上二式，故把乙醛光解反應用表一中的 70 式替代。丙醛亦然。上面討論都是光化模式中常用的簡化技巧。

2.2 數值方法

化學動力方程組是一種數學上為剛性微分方程組 (Stiff system) (Graedel et al., 1976; Chang et al., 1987)。由於在化學反應中每一個物種的生命期懸殊差異，有的反應快速，例如 OH 自由基，有的反應緩慢，例如烷類。為了維持數值穩定度，其時間積分間距須取的很小，而此將相當浪費可貴的電腦資源。剛性微分方程組的一個標準解法是 Gear 演算法，但 Gear 法需要相當久的計算時間和佔用太多的電腦記憶體 (Chang et al., 1987; Derwent and Hov, 1981)。一種可行的數值解法是 QSSA (Quasi-steady state approximation)，由於目前的電腦資源仍相當有限，故本文採用類似 QSSA 的數值方法來求積分。

模式中的積分解法包括：

- (1) 對於消耗率過小，即其生命期較長反應較慢的反應物種，採用有限差分法中的前向

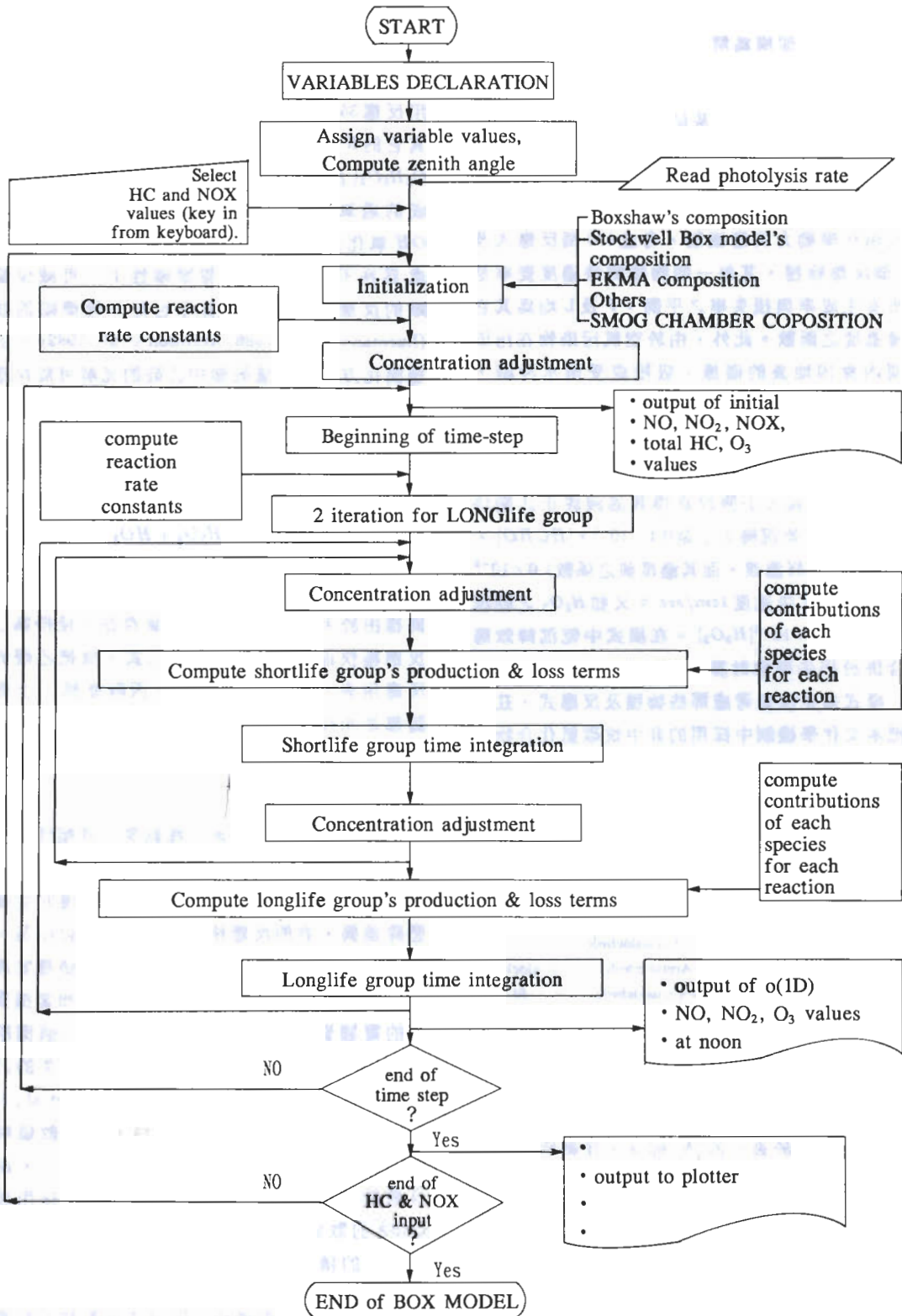


圖1 本文箱型模式之流程圖

差分法 (Euler forward method) 直接進行積分，

$$N^{t+\Delta t} = N^t + (P^t - L^t \times N^t) \times \Delta t$$

其中 $N^{t+\Delta t}$ ：時間為 $t + \Delta t$ 時的物種濃度，

P^t 及 L^t 分別表示在 t 時的物種生成率及消耗率

N^t ：時間為 t 時的物種濃度

- (2) 對於反應較迅速且生成率與消耗率相當的反應物種 (即 $P \sim L$)，因在積分時會有不穩定現象，故先對微分方程作數學上處理而得下式：

$$N_i^{t+\Delta t} = \left(\frac{P}{L}\right)^t + \left(N_i^t - \left(\frac{P}{L}\right)^t\right) \times \exp(-L^t \times \Delta t)$$

再進行積分求解 (Hov, 1983; Chang et al., 1987)。

爲了增加數值積分的精確度，我們再對所求出的濃度作疊代處理 (iterative procedure)，長生命期反應物種疊代 2 次，短生命期反應物種濃度變化較快，故作 4 次疊代，以獲取更準確的數值解。模式流程圖如圖 1 所示。

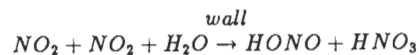
在反應初期或日出及日落時刻，因光解反應的濃度變化較大，此將導致整個光化反應進行速率的變化較快，故採用較小的時間間距 (75 秒)，如此可使光化反應的數值解較穩定，不至於有濃度驟增或驟減情形，其餘時刻的時間間距是 4 分鐘。

由於模式中各反應路徑的化學計量參數之選取及數值積分過程中可能導致物種濃度不平衡，我們尚須對物種濃度作質量平衡調整，以求得穩定的數值積分濃度。

三、模式驗證

理論上，最佳的模式驗證對象是實際的大氣資料，但由於前者的獲得不易與受觀測的化學物種有限，再加上濃度的觀測受到氣象因素影響而變得複雜，故較可行的方式是和煙霧室作比對。或者吾人可說：煙霧室數據的比較，是光化煙霧模式的發展所不可或缺的。儘管如此我們並不認爲模式模擬結果若與煙霧實驗相當吻合，就認爲模式是完全可以被接受的，更不認爲此模式可以用來代表實際大氣中的污染情形，主要

原因歸究於煙霧室的室壁效應 (wall effect)，實際上這亦是許多實驗室的一種先天限制。就煙霧室模擬的層次而言，其實驗容器壁會產生某些光化反應物種 (可能來自前次的實驗殘留，我們不太可能完全淨化實驗室內的化學物質，此即容器壁污染；或由於容器質料本身所揮發出來的物質，如甲醛)，或者容器壁本身亦是某些光化反應的媒介，例如



而 $HONO$ 在實驗開始進行後，即受光分解而產生 OH ，此即爲光化煙霧室中 OH 的室壁效應 (Lurmann et al., 1986; Atkinson et al., 1982; Stockwell, 1986)。其它的室壁效應尚包括臭氧的被吸附 (Killus and Whitten, 1982; Atkinson et al., 1982; Stockwell, 1986)。再者，其它的煙霧室之不確定性因素尚包括光解速率的不確定性可達 $\pm 40\%$ ，此將可能導致臭氧濃度 $\pm 30\%$ 的誤差；以及煙霧室初始濃度不可太低，否則儀器將無法測得 (Stockwell et al., 1989)，此點限制住煙霧室所能模擬的濃度範圍。

3.1 與 Lin et al. (1988) 的比較

因爲 Lin et al. (1988) 的箱型模式已與區域性酸雨沉降模式 (ADMP; Regional Acid Deposition Model, 1987) 相比較，也即間接與煙霧室實驗結果相驗證過，故本文先參考 Lin et al. 的比較方式來進行模式比較，以確定新模式原始模式的特性。

在此必須強調一點，本文新模式與 Lin et al. (1988) 的比較，並不包含煙霧室的室壁效應，故模式機制中沒有可調整參數的存在。比對的過程說明如下，兩個受比對的模式輸入相同的初始條件，包括相同的非甲烷碳氫化合物成份 (即 Liu et al. 模式中的 ADMP 組成，見表二) 及 NO_2 、臭氧、甲烷、一氧化碳初始濃度等，與相同的氣象條件包括溫度日變化、相對濕度、緯度、季節以及初始濃度等，如下所示：

緯度：40.0N 季節：7月21日
 相對濕度：60% 臭氧：30 ppbv
 甲烷：1700 ppbv 一氧化碳：300 ppbv

表二 ADMP 和 EKMA 的碳氫化合物組成

	ADMP		EKMA	
	Percent of Molecules	Percent in Carbon	Percent of Molecules	Percent in Carbon
Ethane	15.23	8.27		
Propane	5.97	4.86		
Butane	33.92	36.82	60.94	71.25
Ethylene	11.43	6.21		
Propene	5.46	4.45	27.08	23.75
Toluene	19.03	36.15		
Formaldehyde	5.97	1.62	6.84	2.00
Acetaldehyde	2.99	1.62	5.13	3.00

然後考慮所有可能的清晨 *NMHC* 與 NO_x 濃度，以估算中午臭氧最高值。再利用此組資料以繪出中午時刻的臭氧高值等值線 (Ozone Zsopleth)。圖 2-a 及圖 2-b 即分別為 Lin et al. 及本文模式所繪出之臭氧與 NO_x 、*NMHC* 相關圖，橫坐標為 *NMHC* 清晨初始濃度，縱坐標為清晨 NO_x 初始濃度。在圖中，以虛線包括的右上角區域，為城市污染特徵區，也是本文主要關心的模擬區。比較結果顯示本文新模式和 Lin et al. 模式有相當不錯的一致性。至此，由於 Lin et al. 已間接地與煙霧室實驗結果比對過，而本文模式和 Lin et al. 之比較則提高了本文模式之可信度。於下一節則將進行模式與煙霧室的直接驗證。

3.2 與光化煙霧室觀測資料之比較與討論

前面曾提及煙霧室壁效應的存在，本文參考 Atkinson et al.(1982) 及 Lurmann et al.(1986)，加入臭氧和 *OH* 自由基及 HNO_3 的室壁效應，如表一的 (J) 所示。利用 SAPRC (Statewise Air Pollution Research Center) 在 UCR (University of California, Riverside) 所進行的 EC (evacuatable chamber) 實驗數據進行光化煙霧室之比較，共進行了 10 個煙霧室數據測試，分別是 EC-143、EC-178、EC-216、EC-327、EC-340、EC-344、EC-233、EC-237

、EC-238、EC-242，此涵蓋了單一碳氫化合物的測試，二個碳氫化合物的測試以及七個碳氫化合物混合測試，與不同 *NMHC/NO_x* 比值測試。各測試所要追蹤的化學物種有臭氧、 NO_2 、及 *NMHC* (Stock-well, 1986)，其中 *NMHC* 有 Ethene、*n*-Butane、Propene、Toluene 及 *m*-xylene 的單一測試，Toluene 和 Benzaldehyde 的混合測試，及 *n*-Butane、2,3-dimethyl butane、ethene、propene、trans-2-butene、toluene 和 *m*-xylene 7 個混合測試。

各測試的詳細初始濃度及 NO_2 光解速率如表三所示，大致而言，*NMHC* 初始濃度約數個 PPMC，而 *NMHC/NO_x* 比值介於 2.9 和 95 之間。模擬的濃度——時間剖面分別如圖 3 至圖 9 所示，相似的比較可參考 Atkinson et al.(1982)，Killus and Whittan(1982)。

EC-143 的模擬結果指出 (實線為模式所算)，臭氧反應初期及中期有相當好的吻合，而在 4 小時後有高估現象。 NO_2 的高估現象則提早發生，*NO* 的模擬結果不錯，乙烯有高估情形。

EC-216 的臭氧濃度稍有高估，*NO* 預報情形頗佳，但 NO_2 和丙烯有高估。EC-344 的模擬在反應初期臭氧高估，但在積分 3 小時後卻低估， NO_2 亦有初期高估和後期低估現象，然 *NO* 則模

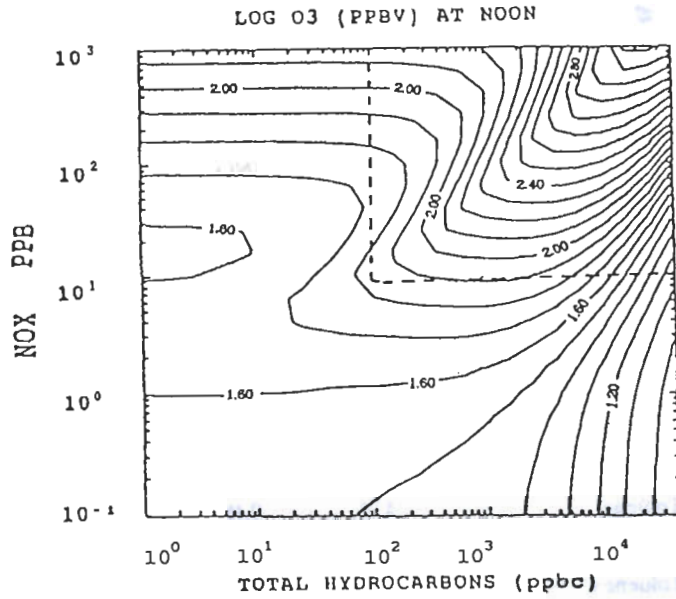


圖2-a Lin et al., 的箱型模式所估算之中午臭氧高位等值線，橫坐標為清晨 NMHC 初始濃度，縱坐標為清晨 NO_x 初始濃度。臭氧濃度取 log。

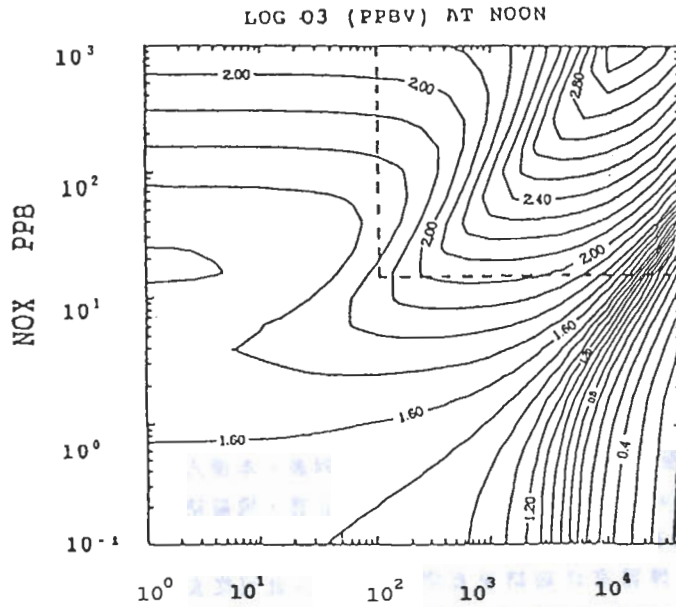


圖2-b 同上，但為本模式

(圖中虛線包括之右上角區域，為城市污染的出現區域，也是本文研究比較的重點)

表三 煙霧室的初始條件，Kj表示NO₂光解速率，
Seven-component mix：n-Butane, 2,3-dimethylbutane, ethene, propene, trans-2-butene, toluene, 和 m-xylene.

RUN	HYDROCARBONS	[HC] ppmc	[NOx] ppm	[HC/NOx] ppmc/ppm	Kj min-1
EC-143	Ethene	4.05	0.50	8.1	0.33
EC-178	n-Butane	7.85	0.10	78.5	0.33
EC-216	Propene	1.51	0.52	2.9	0.43
EC-327	Toluene	4.01	0.45	8.9	0.40
EC-340	Toluene + Benzaldehyde	3.76	0.43	8.7	0.39
EC-344	m-Xylene	3.89	0.67	5.8	0.39
EC-237	Seven-component mix	9.15	0.48	19.1	0.30
EC-238	Seven-component mix	10.07	0.95	10.6	0.30
EC-233	Seven-component mix	9.50	0.10	95.0	0.30
EC-242	Seven-component mix	10.68	0.50	21.3	0.30

擬的不錯。對EC-344而言，Atkinson et al.(1982)利用一個分子總括性(Lumped-molecule)方式之光化模式所作的模擬，也有類似的現象。

由於所收集到的煙霧室詳細結果有限，EC-233、EC-238、EC-242無詳細的時間濃度圖，而以臭氧和NO的濃度極大值和達極大值所須時間進行比較，此三個測試和其餘7個測試的比較結果如表四所示，表四亦列出誤差百分比，正值表示高估，Lurmann et al.(1986)亦有相似結果

列表，本模式之表現與其他國外模式相似。一般而言，模擬結果還算不錯，臭氧高值的模擬有不錯的一致性，而NO₂高值的模擬結果較臭氧不理想，此可從表四的誤差百分比看出。依據Dunker et al.(1984)的分析，在發展光化煙霧反應模式時，應以臭氧的預報準確性為原則。儘管如此，未來吾人仍希望再作進一步的詳細測試，以更了解本程式，並加強改善及獲得更佳的模擬能力。

模式的煙霧室驗證進行至此，有2重點值得

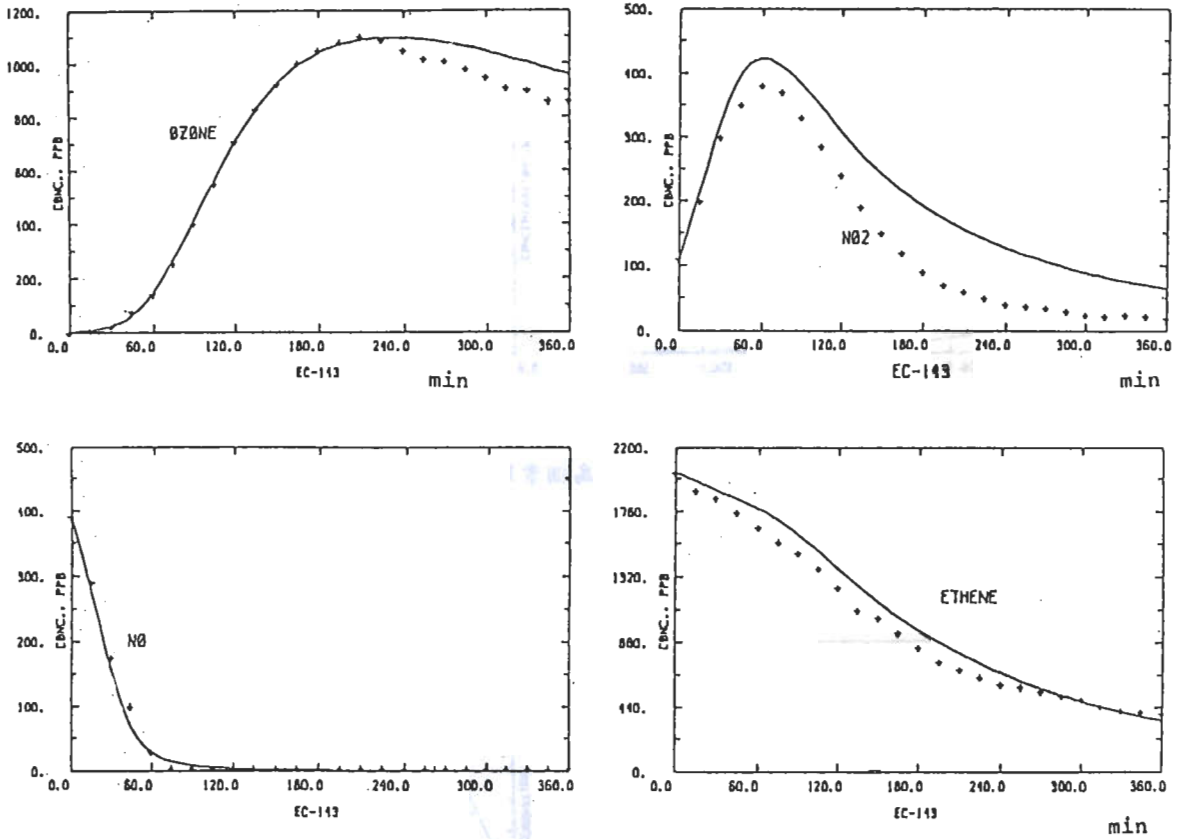


圖3 本模式所模擬的煙霧室實驗結果 (實線) 與實驗數據 (+符號) 之比較。
 橫坐標為時間(MIN), 縱坐標為物種度(PPB), 個案EG-143。

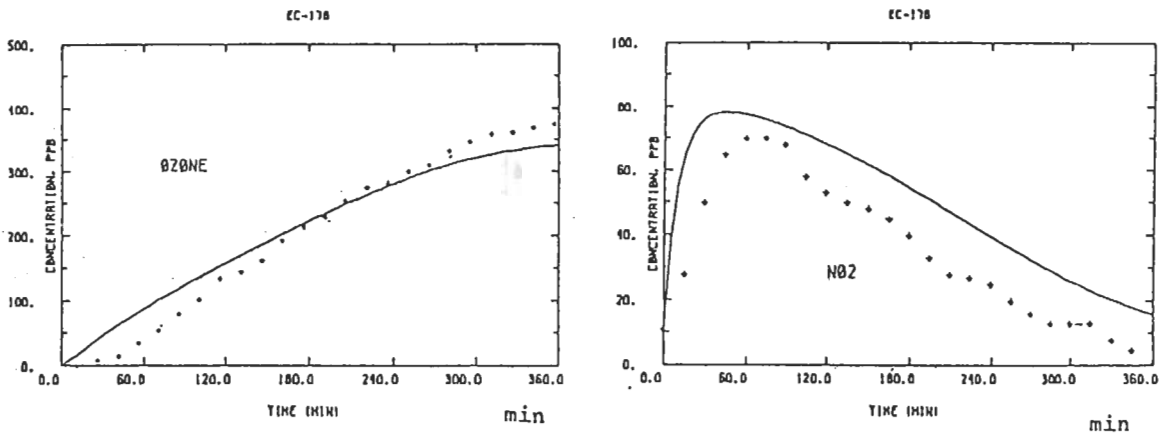


圖4 (圖說見下頁)

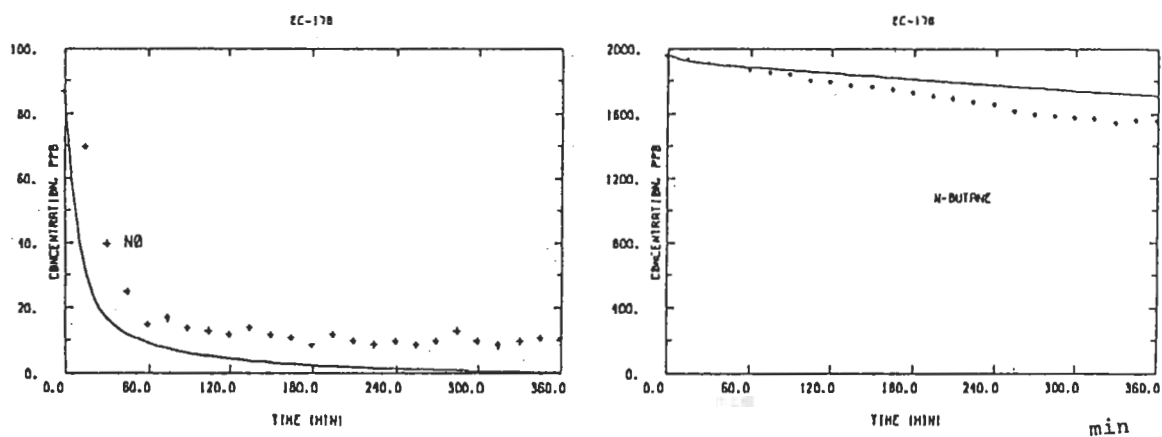


圖4 同圖3，但為個素EC-178

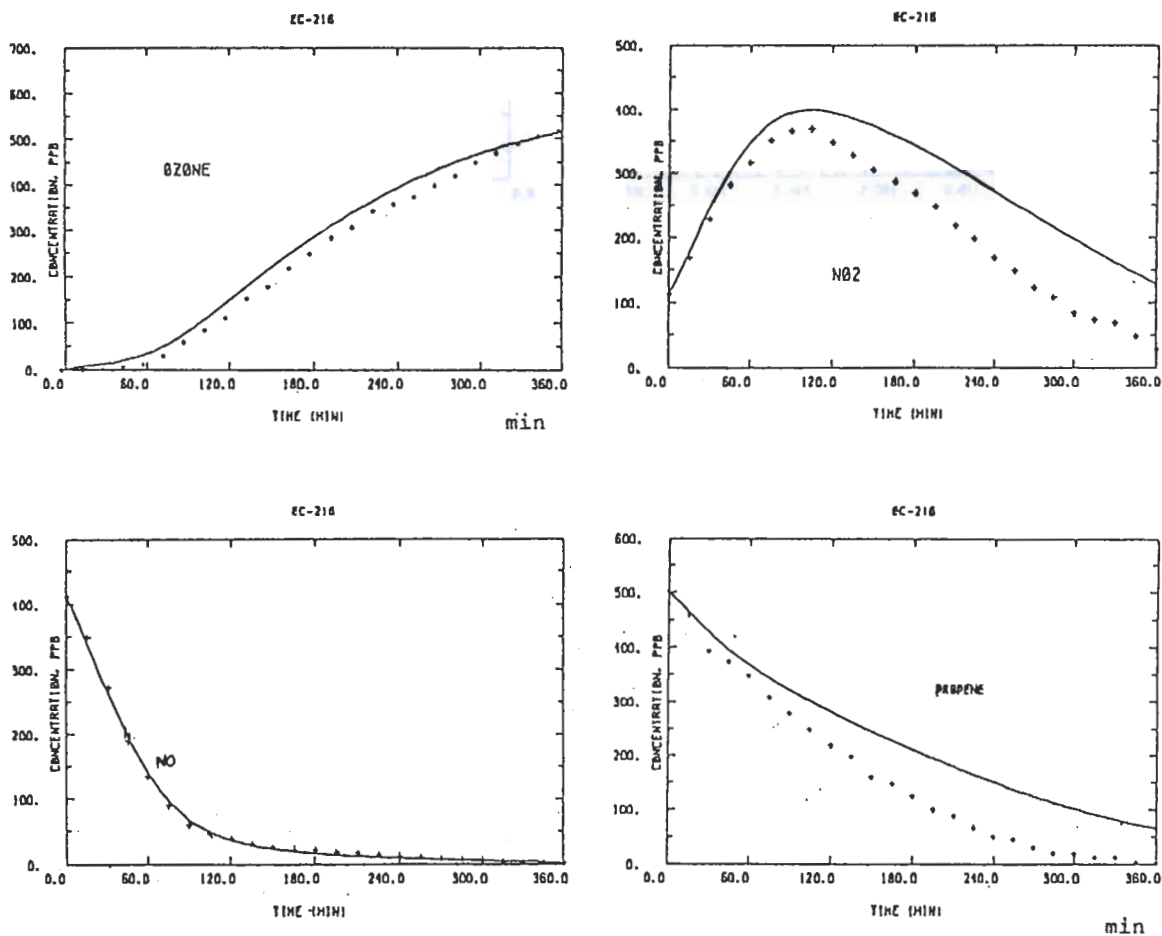


圖5 同圖3，但為個素EC-216

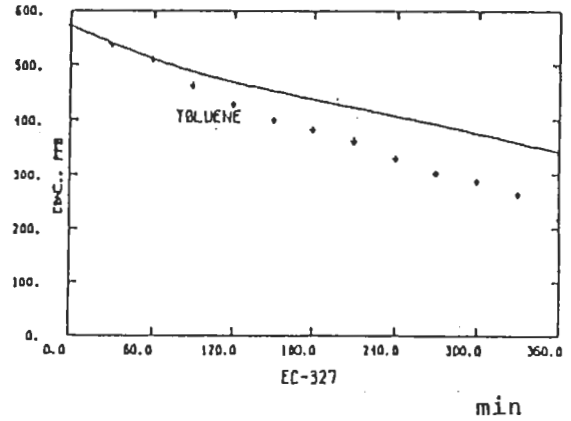
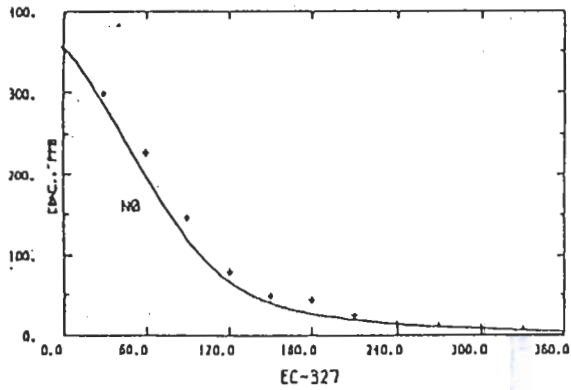
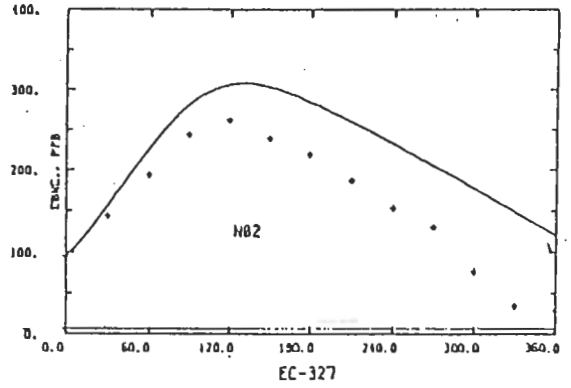
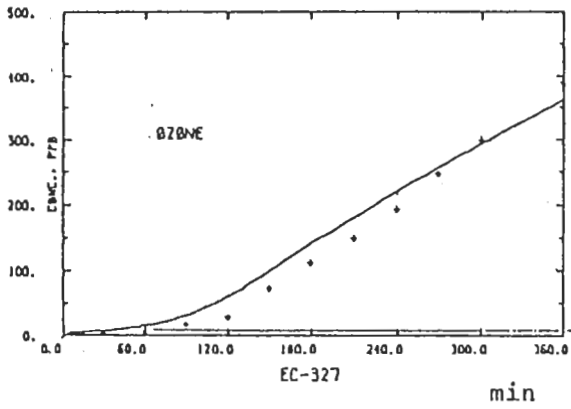


圖6 同圖3，但為個案EC-327

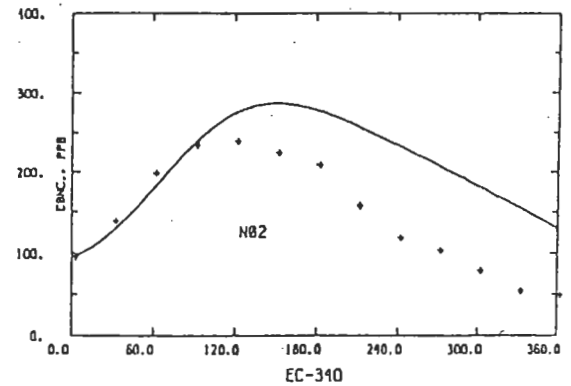
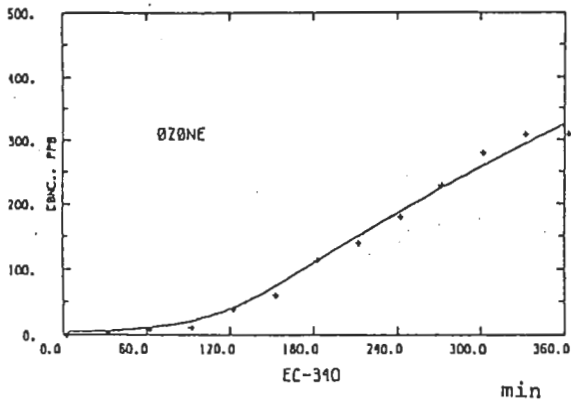


圖7 (圖說見下頁)

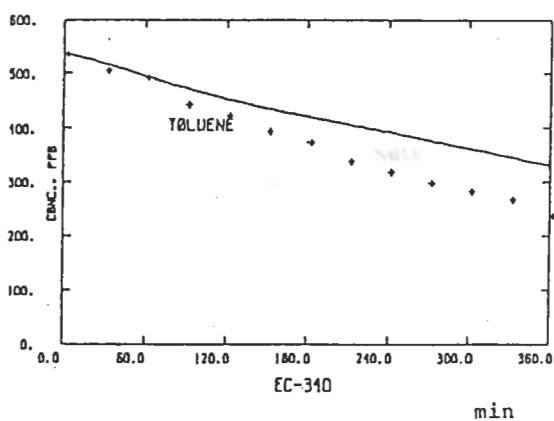
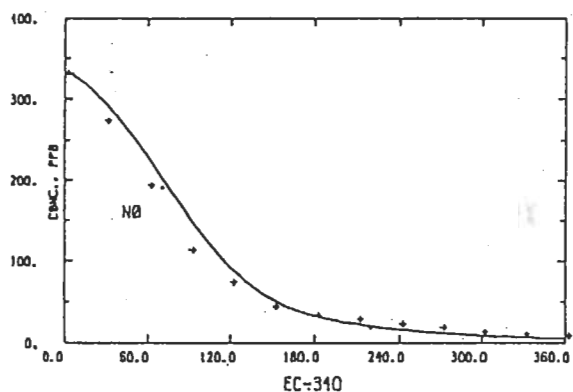


圖7 同圖3，但為個案 EC-340

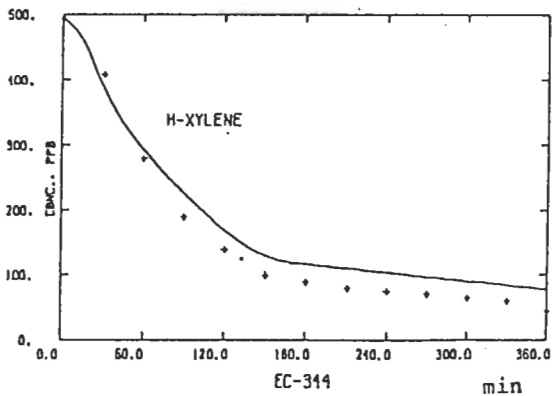
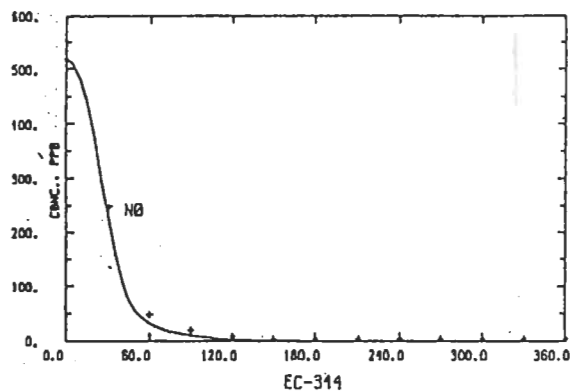
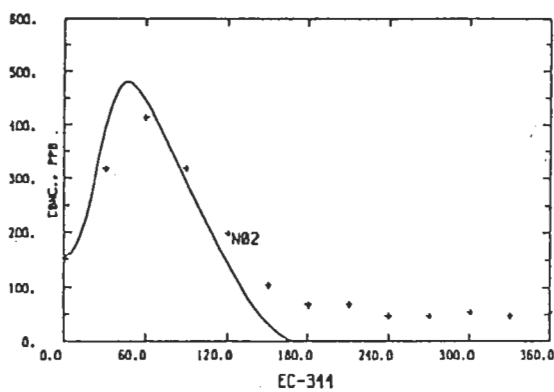
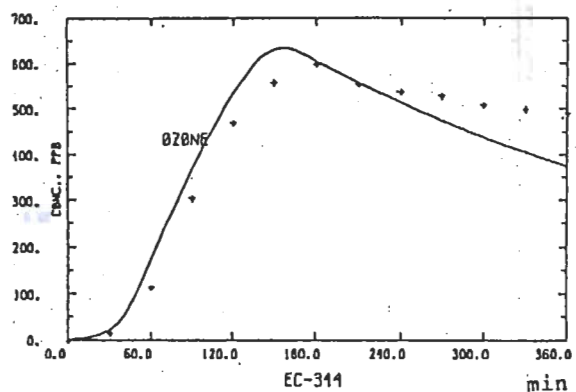


圖8 同圖3，但為個案 EC-344

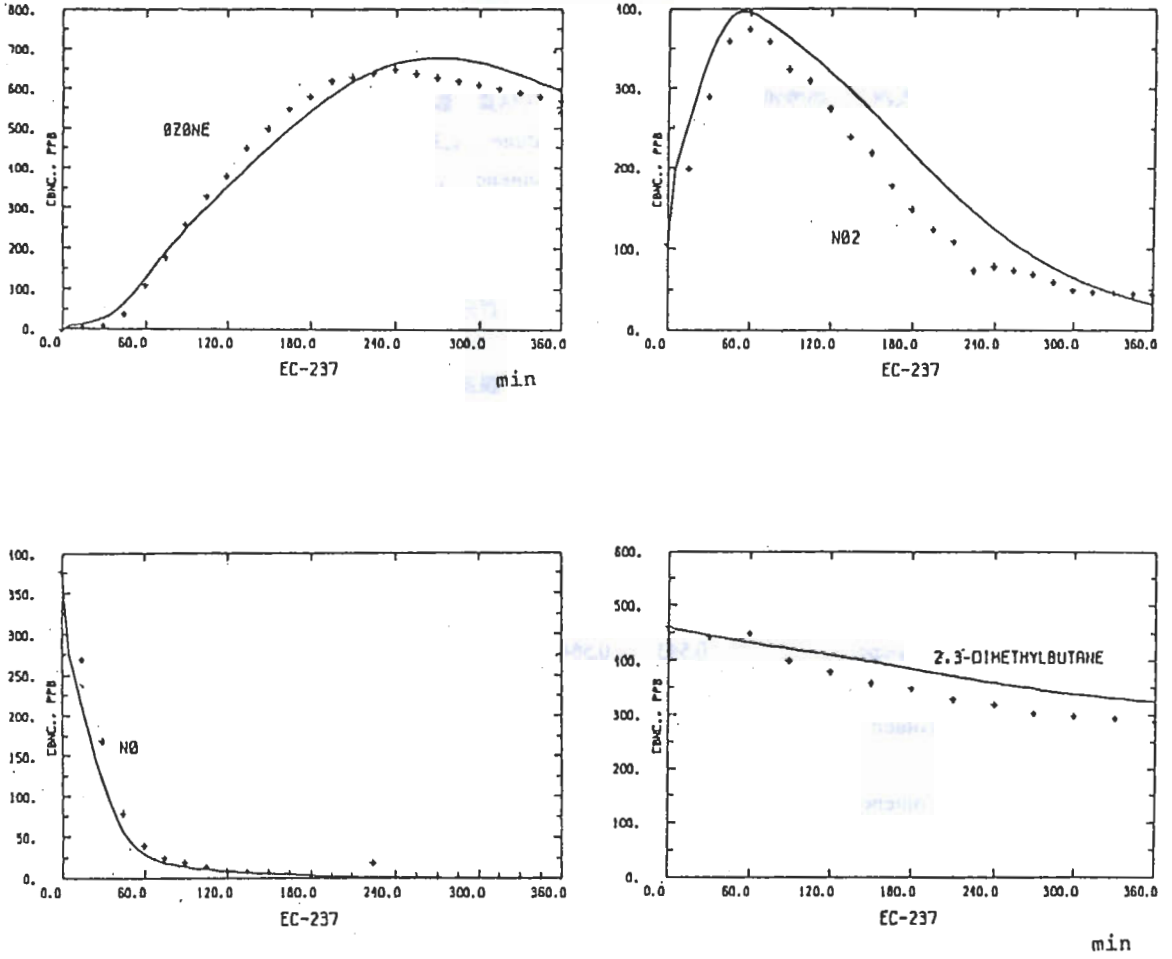


圖9 同圖3，但為個案EC-237

提出說明：

- (1) 與 Toluene 反應有關。在作煙霧室比較時，Toluene 單一測試 (EC-340, EC-327) 的臭氧預報不太理想。經過許多嘗試後發現：把 Benzaldehyde (C_6H_5CHO) 和 OH 的反應

(表一 (E) 部分之反應式 91)，以及 Benzaldehyde 的光解反應 (反應式 92) 二個反應加入後，其臭氧的時間濃度變化與煙霧室結果相當吻合，而且 NO 和 PAN 也跟著有很好的的一致性。當然，上述情況的改進是在其它條件不動的情況之下。(包括相

表四 與煙霧室的比較，百分誤差 = (估算 - 觀測) / 觀測
Seven-component mix : n-3utane, 2,3-dimethylbutane, ethene, propene, trans-2-butene, toluene, 和 m-xylene.

RUN	HYDROCARBONS	MAX.[O ₃]		百分 誤差 %	MAX.[NO _x]		百分 誤差 %
		估 算 ppm	觀 測 ppm		估 算 ppm	觀 測 ppm	
EC-143	Ethene	1.087	1.078	-0.8	0.422	0.375	12.5
EC-178	n-Butane	0.343	0.366	-6.3	0.078	0.066	18.0
EC-216	Propene	0.543	0.564	-3.7	0.397	0.367	8.1
EC-327	Toluene	0.37	0.39	-5.0	0.300	0.263	14.0
EC-340	Toluene + Benzaldehyde	0.35	0.346	1.0	0.287	0.250	14.8
EC-344	m-Xylene	0.633	0.586	8.0	0.481	0.454	5.9
EC-237	Seven-component mix	0.68	0.655	3.8	0.396	0.368	7.6
EC-238	Seven-component mix	0.788	0.694	13.5	0.745	0.663	12.3
EC-233	Seven-component mix	0.290	0.327	-11.3	0.080	0.071	13.9
EC-242	Seven-component mix	0.723	0.682	6.0	0.429	0.400	7.3

表四 (續)

RUN	HYDROCARBONS	MAX.[O ₃]		百分 誤差 %	MAX.[NO ₂]		百分 誤差 %
		估 算	觀 測		估 算	觀 測	
EC-143	Ethene	247	210	17.6	70	60	16.7
EC-178	n-Butane	393	>495	-25.9	48	75	36.0
EC-216	Propene	427	465	-8.0	104	100	-0.9
EC-327	Toluene	>360	>360	—	106	125	-15.2
EC-340	Toluene + Benzaldehyde	335	>330	1.5	135	105	28.6
EC-344	m - Xylene	157	180	-12.7	46	45	2.0
EC-237	Seven-component mix	274	240	14.2	55	60	-8.0
EC-238	Seven-component mix	403	435	-7.0	106	120	-11.6
EC-233	Seven-component mix	251	240-285	-4.1	44	30-45	17.3
EC-242	Seven-component mix	97	105	-7.6	12	30	60.0

同的室壁效應)，僅對Benzaldehyde的反應作考慮。

- (2) 反應初期濃度變化大，若時間間距取得不夠小，則在反應初期會有濃度驟增或驟減的現象。所以反應初期採用較小的時間間距將有助於數值解的穩定性。此原因為模式在初期突然起動，化學物質彼此間的平

衡並不存在，最好是在極緩慢的步驟下漸次反應，才能避免數值不穩定性。

大致而言，吾人所發展之模式已先後作各項測試驗證，主要測試模式對(1)不同之NMHC濃度 (2)不同之NMHC/NO_x比值 (3)不同之NMHC成份等情況下的反應，並於測試過程中不斷修正本模式。結果大致上與實際值相當接

近，當然仍有一些誤差。不過，即使如 Lurmann et al. (1986) 的模擬結果，亦非全然與實際值相近。基本上，結果顯示吾人所加入之各 *NMHC* 的化學反應，除與國外已知之資料相配合外，模式本身亦相當地反應出煙霧室的變化情況，故本文所發展之模式已達可實際運用之階段。未來，若有新的化學反應與反應速率資料，吾人將再持續地修正本模式。

四、應用分析

4.1 台北光化煙霧的初步探討與討論

在此先假設台北盆地內 *NMHC* 成份如 *ADMP* 非甲烷碳氫化合物組成 (表二)，並以 76 年 6 月 12 日台北地區為探討對象，其它的模式輸入條件包括：

緯度：25.02N；相對溼度：70%；
該日溫度變化；臭氧初始濃度：15 ppbv；
甲烷初始濃度：1700 ppbv。

所估算出之臭氧在中午可能最高值，如圖 10a 所示。譬如 76 年 6 月 12 日台北上午 6-9 時的 NO_x 、*NMHC* 平均值約是 112ppbv 及 1.175ppmC，由此估算出的中午臭氧最高值約 250~300ppbv。而當日所觀測之臭氧最高值出現在景美，12-14 時之間持續 2 小時超過 200ppbv (儀器上限為 200 ppbv)，故顯示估計值接近實測值。

圖 10a 尚可用於污染控制決策之參考，依據大台北地區車輛 (包括汽機車) 排放之 *HC* 與 NO_x 比值，約可估計瞬間排放之 *NMHC/NO_x* 比值為 15 (柳等, 1990)，若於圖 10a 中畫一條 *NMHC/NO_x* = 15 的實直線，則當清晨的 *NMHC* 濃度為 0.8ppmC、 NO_x 為 53ppbv 時，中午臭氧可達 251ppbv。另外，汽車排放之 *NMHC/NO_x* 比值約為 5.45，同樣於圖 10a 繪出，並以虛直線代表，則可看出若清晨 *NMHC* 為 0.8ppmC，而 NO_x 為 147 ppbv，其中午所能達到的臭氧高值即降至 169ppbv。顯示在不必要改變清晨 *NMHC* 總量的情況下，只要改變 *NMHC/NO_x* 的比值大小，即可使午時臭氧濃度下降。據 Lin et al. (1988) 分析指出，臭氧生成效率與其 *NMHC/NO_x* 比值成正比。(*NMHC/NO_x* 比值介於 0.3 和 300.0 之間， NO_x 介

於 0.1ppbv 和 100ppbv 間)，當我們把 *NMHC/NO_x* 比值由 15 降至 5.45 時，午時臭氧高值即由 251ppbv 降至 169ppbv。其含義即為減少目前的機車數量，使空氣中 *NMHC/NO_x* 比值接近汽車排放的比值，將有助於臭氧污染控制。

另外，若以美國洛杉磯地區的 *NMHC* 成份為模式中台北個案之非甲烷碳氫化合物初始組成成份 (參考 Leone and Seinfeld, 1985)，如表五所示亦可估算出另一有別於圖 10a 午時臭氧污染情形 (如圖 10b)。比較圖 10a 和圖 10b，吾人發現：

- (1) 兩種不同的非甲烷碳氫化合物初始組成成份，所求出之中午臭氧高值等值線，其定性特徵仍大致相同。例如兩圖中接近城市地區污染情形 (斜線包括之右上角部份)，且 *NMHC/NO_x* < 15，臭氧濃度隨著 [NO_x] 遞減，但隨著 [*NMHC*] 遞增。
- (2) 整個看來，以洛杉磯地區 *NMHC* 成份，為模式 *NMHC* 初始組成成份，所求出之臭氧值要高於採用 *ADMP* 者之反應。若定義 *NMHC* 初始組成成份之反應活性 (Reactivity) 為該 *NMHC* 與 *OH* 之反應速率

表五 洛杉磯地區的 *NMHC* 初始組成濃度 (Leone and Seinfeld, 1985)

Species	PPBC	碳數百分比
C ₂ H ₆	153.6	7.25
C ₃ H ₈	51.0	2.4
C ₄ H ₁₀	664.0	31.33
C ₂ H ₄	86.4	4.08
C ₃ H ₆	31.8	1.50
C ₄ H ₈	2.8	0.13
Benzene	9.6	0.45
Toluene	117.6	5.55
2,3-dimethyl butane	585.6	27.63
m-xylene	339.2	16.00
HCHO	38.0	1.79
CH ₃ CHO	40.0	1.89

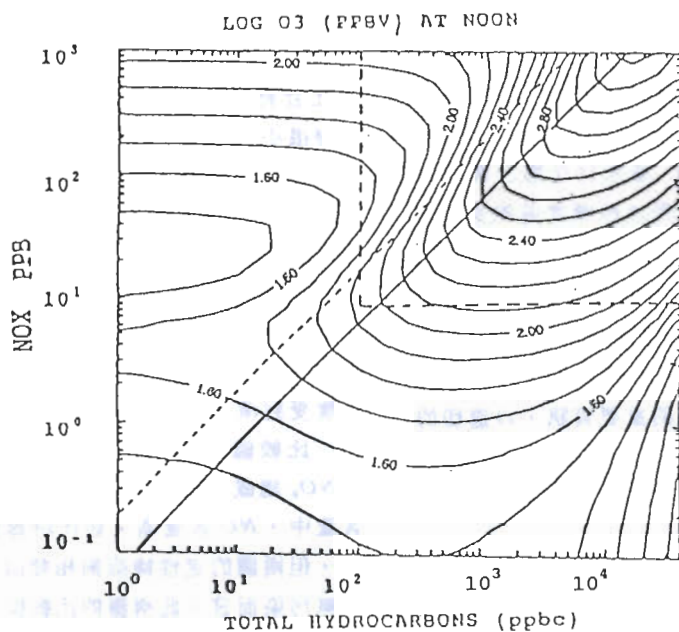


圖 10a 以 ADMP 為假想的碳氫化合物組成，所估算的台北地區 76 年 6 月 12 日中午臭氧高位等值線圖，圖中實直線為 $NMHC/NO_x = 15$ ，虛直線為 $NMHC/NO_x = 5.45$

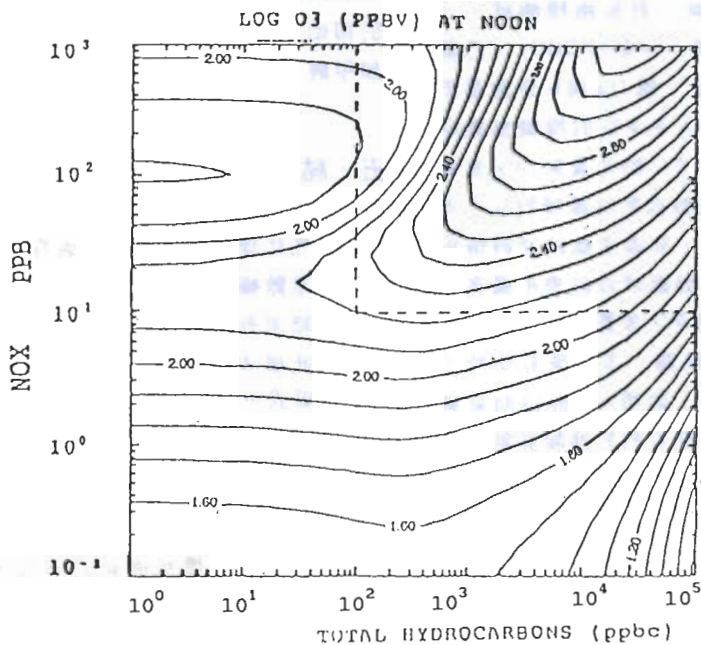


圖 10b 同圖 10a，但以洛杉磯地區的 NMHC 初始組成成份，為模式中非甲烷碳氫化合物的初始成份。

(圖中虛線包括之右上角區域，為城市污染的出現區域，也是本文研究比較的重點)

，而該反應速率是以 *NMHC* 之各別濃度乘上其碳數為加權計算 (Lin et al., 1988)，如此可算出在洛杉磯地區之 *NMHC* 組成的反應活性為 *ADMP* 之 1.39 倍，由於 *OH* 自由基攻擊 *NMHC* 是光化反應之關鍵，此或許可以解釋為何洛杉磯地區的臭氧高值較大。

- (3) 吾人目前仍無台北地區的清晨 *NMHC* 組成成份，因此圖 10a 與圖 10b 僅可視為採用不同 *NMHC* 成份的比較。不過，顯然此項資料為相當急需的重要資訊，以適切的模擬台北情況。

4.2 初始 NO_x 成份探討

本節期望分析不同的 NO_x 初始組成對臭氧生成的影響。

利用本模式，以台北地區為研究對象，並採用 *EKMA* 的非甲烷碳氫化合物組成 (表二) 為測試中的非甲烷碳氫化合物初始組成濃度，進行兩種情況的測試：一為初始的 NO_x 組成中，不包含 *NO* 的測試；另一為 NO_x 初始組成中，*NO* 濃度為 NO_x 的 2 倍的測試。對於兩種測試，分別算出在中午時候的臭氧、甲醛 (*HCHO*)、乙醛 (*CH₃CHO*) 及 NO_2 的濃度。圖 11a 與 b 分別是不包含 *NO* 與初始 *NO* 為 NO_x 的 2 倍的模擬臭氧結果。明顯地，初始空氣中 *NO* 的含量對中午臭氧高值有相當的影響，而在斜線包括區域的左上方 ($NMHC/NO_x < 15$ 部份)，等濃度線的傾斜情形，隨著 *NO* 初始含量的增加而傾斜的愈形厲害。此現象表示在都市中初始 *NO* 含量愈大，則 NO_x 增加，午時 O_3 減少將愈明顯。本結果有助於了解汽車廢氣中 *NO* 的角色，雖然 *NO* 能協助臭氧生成，但當濃度太大時，則有利於抑制臭氧生成，不過這是在 $NMHC/NO_x$ 的比值小於 15 的情形。

圖 12 a, b, c 分別是 *NO* 初始濃度為零的測試中，甲醛、乙醛及 NO_2 的午時值等值線，而圖 13 a, b, c 則分別為 *NO* 初始濃度為 NO_x 二倍所繪出的甲醛、乙醛及 NO_2 午時值等值線。從圖 12a 來看，甲醛濃度隨著初始非甲烷碳氫化合物濃度有明顯地遞增，但增加初始 NO_x 濃度對甲醛濃度

的改變卻不大。而從圖 12b 來看，類似甲醛情況也發生在乙醛的模擬結果，即乙醛濃度受初始碳氫化合物的改變較大，而受到初始 NO_x 濃度的改變很小。由此可知，甲醛和乙醛的光化污染情形，在定性特徵上來講，與臭氧並不太一樣。

就圖 12c 和 13c 來看，對於都市的污染條件情況下 (即其 $NMHC/NO_x$ 的比值較小，即兩圖中的右上半部分)，其 NO_2 等值線約與水平軸平行。因此我們可以推論，改變初始的非甲烷碳氫化合物成份，所造成的 NO_2 值改變將很小。但 NO_2 濃度受到清晨 *NO* 之初始濃度的影響卻很明顯。

比較圖 12a 和 13a，可看出甲醛在不同的初始 NO_x 組成下所呈現的反應。圖 13a 的初始 NO_x 含量中，*NO* 含量高，如此所導致的甲醛濃度較高，但兩圖的定性特徵則相類似，故針對甲醛的空氣污染而言，此兩圖的比較似可告訴我們，降低空氣中 NO_x 所含有 *NO* 含量，有助於減低甲醛所造成光化污染。

對於另一個同屬於醛類的乙醛，其模擬結果分別在圖 12b 和 13b，比較此兩圖，我們發現若在初始 NO_x 組成成份中，*NO* 的含量較高時，所導致的乙醛污染情況較嚴重。故降低光化反應中的初始 *NO* 含量，應有助於降低光化二次污染物如甲醛、乙醛的濃度。

五、結 論

- (1) 光化煙霧模式的發展過程中，必須與煙霧室數據作比較。但吾人卻不認為，若模擬結果與煙霧室資料相當吻合，就可以推論此模式是完全可以接受的，更不認為此模式可以用來代表實際大氣之污染。基本上，大氣化學反應中仍有許多未知的情況，所以光化模式仍應持續因應新的資料作修正。
- (2) 目前光化煙霧機制的研究，芳香族類的反應尚待進一步的深入了解，Leone and Seinfeld (1985) 提到，光化煙霧之臭氧生成，有三分之一可歸因於芳香族化學，故有關此類的研究將有助於解決許多不確定因素。

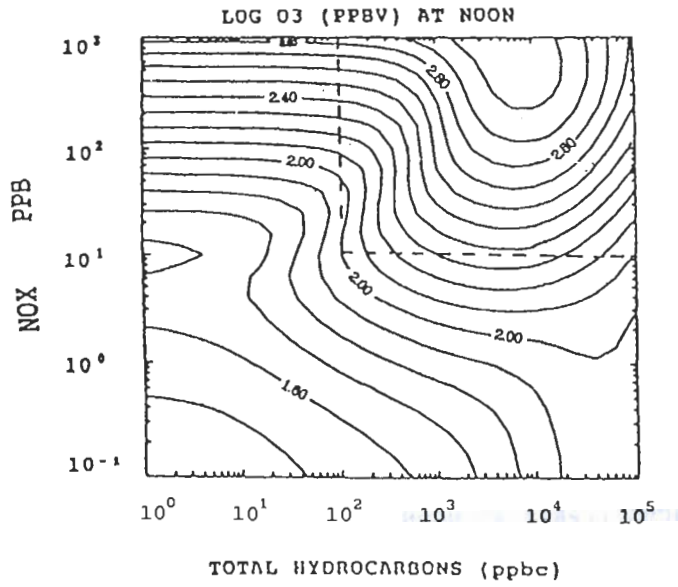


圖 11a 同圖 10a, 但為EKMA 碳氫化合物組成, 且初始NO 濃度為零。

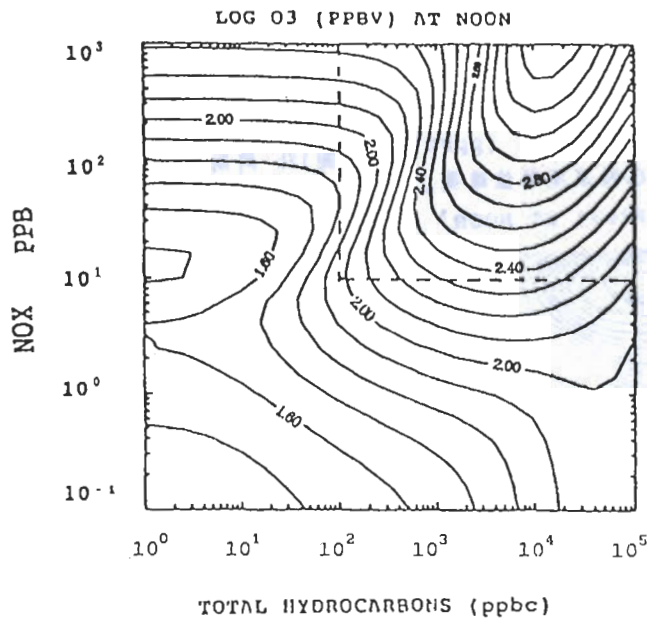


圖 11b 同圖 11a, 但初始NO 濃度為NO₂, 二倍。
(圖中虛線包括之右上角區域, 為城市污染的出现區域, 也是本文研究比較的重點)

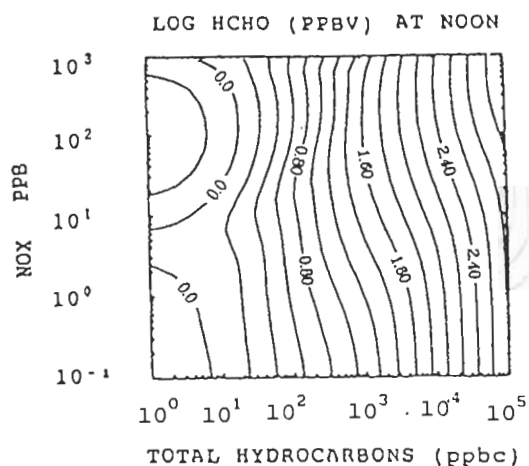


圖12a 同圖11a，但為甲醛濃度等值線圖。

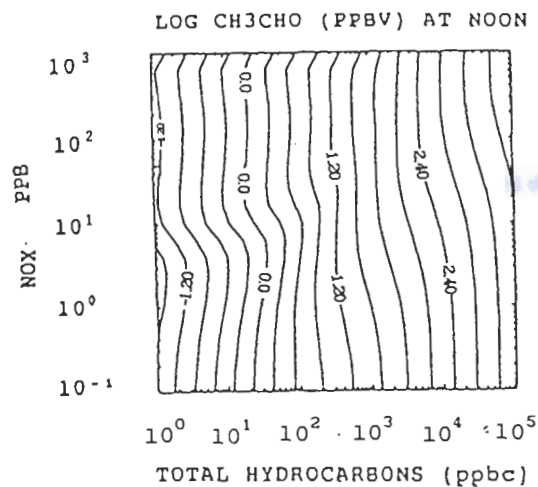


圖12b 同圖11a，但為乙醛濃度等值線圖。

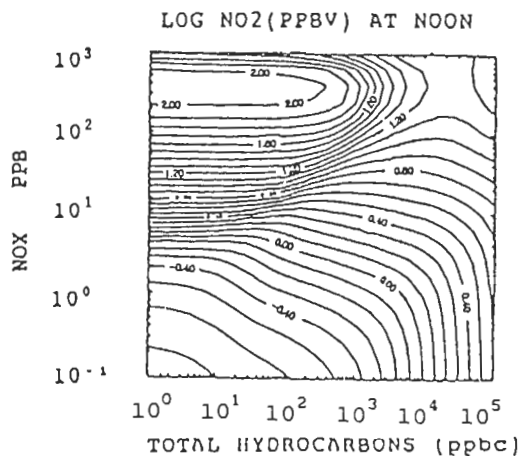


圖12c 同圖11a，但為NO₂，濃度等值線圖。
(圖中虛線包括之右上角區域，為城市污染的出現區域，也是本文研究比較的重點)

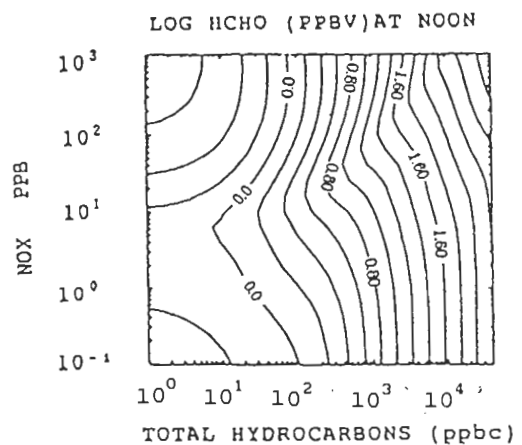


圖13a 同圖11b，但為甲醛的中午濃度等值線圖。

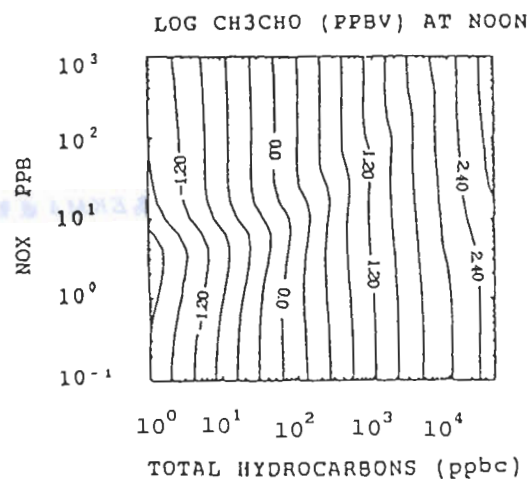


圖13b 同圖11b，但為乙醛的中午濃度等值線圖。

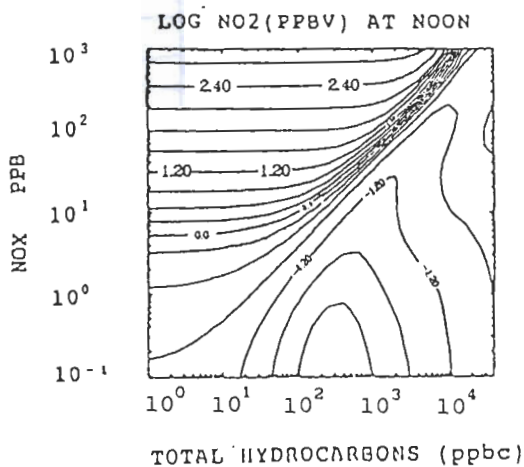


圖13c 同圖11b，但為NO₂的中午濃度等值線圖。
(圖中虛線包括之右上角區域，為城市污染的出現區域，也是本文研究比較的重點)

- (3) Benzaldehyde 的反應對甲苯的煙霧室測試相當重要，當把 Benzaldehyde 之光解反應及其與 OH 之反應加入模式中後，臭氧的預報性提高許多。
- (4) 模式中也同時作時間間距對反應初期濃度變化的敏感度測試，結果顯示，較小的時間間距有助於數值解的穩定，不會出現濃度驟增或驟減情形。
- (5) 大體而言，對於煙霧室資料之比較，不論是單一的 $NMHC$ 測試或混合的 $NMHC$ 測試，臭氧的預報有不錯的一致性。
- (6) 由第 4.1 節台北地區個案之光化煙霧模擬可看出，不同的 $NMHC$ 組成將導致不一樣的污染情形，亦可看出臭氧濃度值對模式中所採用的 $NMHC$ 初始組成頗為敏感，反應活性大的 $NMHC$ 初始成份所產生的臭氧濃度較高。
- (7) 個案的應用分析，是假設台北的 $NMHC$ 成份特性為 $ADMP$ 組成或洛杉磯地區的 $NMHC$ 組成，由於國內目前無 $NMHC$ 成份資料，無紫外線輻射資料等，故此模式僅可說是在許多假設情況下所作的分析，雖無法與實際資料驗證，但已可提供相當的定性特徵了解。
- (8) 甲醛和乙醛濃度並不隨著初始 NO_x 濃度明顯改變，但對初始非甲烷碳氫化合物濃度有明顯地遞增情形。再者，降低 NO_x 的初始 NO 含量，有助於減低甲醛和乙醛在光化污染反應中的濃度。

綜結而言，本文所初步發展之城市光化模式，已經相當之驗證分析，並已顯示其具備(1)預報中午臭氧高值，(2)污染控制評估使用，(3)分析不同 $NMHC$ 組成， $NMHC/NO_x$ 比值，以及初始 NO 含量對臭氧生成影響等之研究能力。未來將待本地之 $NMHC$ 實測資料收集完全時，再予適度修正與應用。

致 謝

本研究是在國科會 NSC79-0202-M002-19，

NSC79-0421-M002-02Z 與環保署 EPA-79-002-01-007 等支持下完成，作者們感謝徐光蓉、左台利、周仲島、蔡俊鴻等教授的協助指導。並感謝賴美峰、朱淑華小姐與黃安城先生們的打字與製圖。

參考文獻

- 柳中明，林欣慕，沈世宏，李昌衡，劉紹臣，方淑慧，1990：臭氧光化生成與台北盆地區域性環流。工業污染防治，33，28-57。
- 左台利，1991：反應物空氣品質模式作業化研究。EPA-80-E3F1-09-05
- ADMP, 1987: Development and implementation of chemical mechanisms for the regional acid deposition model (RADM). US EPA report DW49930144-01-4.
- Atkinson, R., A. C. Loyd., and L. Wings, 1982: An updated chemical mechanism for hydrocarbon/ NO_x/SO_2 photoxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models. Atmos. Environ., 16, 1341-1355.
- Atkinson, R., and A. C. Lloyd, 1984: Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 315-444.
- Chang, J. S., R. A. Brost, I. S. A. Isaksen, S. Madronich, P. Middleton, W. R. Stockwell, and C. J. Walcek, 1987: A three-dimensional Eulerian Acid Deposition Model: Physical concepts and formulation, *J. Geophys. Res.*, 92, 14,681-14,700.
- Derwent, R. G., and Hov, 1982: The potential for secondary pollutant formation in the atmospheric boundary layer in a high pressure situation over England, *Atmos. Environ.*, 16, 655-665.
- Dunker, A. M., S. Kumar, and P. H. Berzins, 1984: A comparison of chemical mechanisms used in atmospheric models, *Atmos. Environ.*, 18, 311-

321.

- Gery, M. W., G. Z. Whitten, J. P. Killus, and M. C. Dodge, 1989: A photochemical kinetic mechanism for urban and regional scale computer modeling. *J. Geophys. Res.*, 94, 12,925-12,956.
- Graedel, T. E., L. A. Farrow, and T. A. Weber, 1976: Kinetic studies of the photochemistry of the urban troposphere. *Atmos. Environ.*, 10, 1095-1116.
- Haggen-Smit, A. J., 1952: Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog. *Ind. Eng. Chem.* 44, 1342-1346.
- Hov, 1983: Numerical solution of a simplified form of the diffusion equation for chemically reactive atmospheric species. *Atmos. Environ.*, 17, 551-562.
- Killus, P. J., and G. Z. Whitten, 1982: A mechanism describing the photochemical oxidation of toluene in smog. *Atmos. Environ.*, 16, 1973-1988.
- Leone, J. A., and J. H. Seinfeld, 1985: Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog. *Atmos. Environ.*, 19, 437-464.
- Lin, X., M. Trainer, and S. C. Liu, 1988: On the non-linearity of the tropospheric ozone production. *J. Geophys. Res.* 93, 15879-15888.
- Liu, C. M., and S. C. Liu., 1991: A study of the winter surface ozone in Taipei. *J. Meteorol. Soc. Japan*, 69, 161-169.
- Liu, C. M., S. C. Liu, and S. H. Liu, 1988: A study of Taipei ozone problem. *Atmos. Environ.* 24A, 1461-1472.
- Liu, S. C., D. Kley, and M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, D. D. Parrish, E. J. Williams, D. W. Fahey, G. Hubler, and P. C. Murphy, 1987: Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions. *J. Geophys. Res.*, 92, 4191-4207.
- Lurmann, F. W., A. C. Lloyd, and R. Atkinson, 1986: A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling. *J. Geophys. Res.*, 91, 10905-10936.
- Seinfeld, J., 1988: Ozone air quality models: A critical review. *J. Air Pollution Control Association*, 38, 616-645.
- Stockwell, W. R., 1986: A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model. *Atmos. Environ.*, 20, 1615-1632.
- Stockwell, W. R., P. Middleton, J. S. Chang, X. Tang, 1989: The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality monitoring. *J. Geophys. Res.*, 95, 16343-16368.
- Trainer, M., E. Y. Hsie, S. A. Mckeen, R. Tallamraju, D. D. Parrish, F. C. Fehsenfeld, and S. C. Liu, 1987: Impact of natural hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site. *J. Geophys. Res.*, 92, 11879-11894.
- Whitten, G. Z., 1983: The chemistry of smog formation: A review of current knowledge. *Environment International*, 9, 447-463.
- , H. Hogo, and J. P. Killus, 1980: The carbon-bond mechanism: A condensed kinetic mechanism for photochemical smog. *Environ. Science & Technology*. 14, 690-700.

A Preliminary Development, Verification and Application of A Boxed Photochemical Model

Chung-Ming Liu¹ Kai-Shing Lu²

¹Depart. of Atmos. Sci., National Taiwan University

²in Military Service

(manuscript received 5 July 1991; in final form 14 September 1991)

ABSTRACT

The large quantity of movable vehicles here not only causes frequent traffic jam but also high ambient NO_x and NMHC concentration. Since the major portion of movable vehicles is two-wheeled motor cycles, the NMHC/NO_x ratio and the NMHC composition are quite different from those observed abroad. Tso (1991) is now developing instruments for measuring localized NMHC composition.

The major goal of this study is to develop a sophisticated urban photochemical model with the capability to adjust selectively the NMHC composition. In this paper, we have modified a regional photochemical model developed by Lin et al. (1988) to include the highly reactive species of toluene, m-xylene, etc. Further, we have run the model with specified smog-chamber initial conditions in order to compare the model output with published smog-chamber datasets. Also, we have analyzed the effect of different NMHC composition on the localized ozone production. Satisfactory results are obtained in this study.

Key Words: atmospheric chemistry, surface ozone, urban smog