

燃燒廢氣中之再凝結核化機制

台灣大學大氣科學系 陳正平

一、前言

自光化煙霧、酸雨、臭氧洞、人為 CO₂ 增溫效應之後，氣膠（或稱氣懸粒子）成為大氣環境研究的新貴課題。氣膠之所以受到普遍重視，是由於它對全球、區域範圍的氣候與水循環可能造成顯著的影響，也就是所謂的涂米效應（Twomey effect）。國際氣候變遷跨政府小組（Intergovernmental Panel on Climate Change; IPCC）整合有關人為氣候變化的研究成果，將各種空氣污染物對地表輻射通量的影響（稱為氣候驅力；climate forcing）訂出最可能量與誤差範圍，其中最主要的正貢獻來自人為溫室氣體，而最主要的負貢獻來自人為氣膠的直接與間接效應。對大家比較熟知的人為溫室效應，IPCC 認為其氣候驅力為 2.5 W m⁻²，誤差則為 ±0.3 W m⁻²，顯然 IPCC 對此氣候驅力的估算具有頗高的信心度。至於氣膠的「直接」氣候驅力最可能的量為 -0.7 W m⁻²，不過此負驅力的可能範圍為 -0.2 W m⁻² - 1.5 W m⁻²，誤差顯然大了許多。而對氣膠的「間接」氣候驅力，也就是經由對雲物理特性的影響而改變雲的輻射特性，IPCC 只提供了估算值的範圍（約在 0 - 1.6 W m⁻² 間），卻缺乏信心為其訂出最可能量，這是因為雲與氣膠間極度複雜的交互作用更增加了估算的不確定性。尤以上的數字看來，氣膠的直接與間接效應加起來甚至可能完全抵銷溫室氣體的增溫效應，顯示氣膠在氣候變遷問題上重要性不亞於人為溫室氣體。

由於人類空氣污染排放量持續增加，氣懸粒子的各種效應也逐漸浮現，引起許多科學領域的高度興趣。由於不同大小的粒子具有差異極大的氣體動力、熱力、輻射及化學特性，各個科學領域所注意的氣懸粒子也有其特定的尺寸範圍。在常見的粒徑劃分範圍中，直徑不到 100 nm 的超微粒子（ultrafine particles）具有很複雜的生成與演化機制，其表現出的性質也相當多樣化，因此除了上述的氣候與水循環問題

之外，還是材料合成、生物科技、微污染（microcontamination）排放控制以及公共衛生等等多重領域的研究重點。

雖然超微粒子在眾多領域裡都具有高度的重要性，吾人對其各種行為的瞭解卻相當不完整。其中困難一部份源自複雜的核化（由氣態變為粒子態）機制，以及這些機制隨粒子前驅氣體種類和大氣條件的敏感變化。對流層和平流層內超微粒子的形成，通常需要二種以上可凝結蒸氣的共存，如此才可以進行異分子同質核化作用；如果只有單一分子種類，那麼進行單分子同質核化作用所需的部分蒸氣壓將遠高於實際大氣所能提供。水氣是自然大氣或燃燒廢氣中含量最豐富的可凝結氣體，無疑地也是核化過程中的首要參與者。至於次要的參與者，多半是硫酸、硝酸、氨以及有機化合物等氣體，其中硫酸不論是在自然或人為狀況下經常都是含量最豐富的。雖然硫酸可確定是最重要的「次要可凝結氣體」，然而硫酸如何在各種過程中產生卻引起熱烈的爭辯。

目前許多領域的研究者普遍認為光化學反應是大氣中產生次要可凝結氣體（硫酸、硝酸）的主要機制，這種看法也由許多氣懸粒子質量濃度的觀測數據中得到佐證，因為這些濃度呈現日間較高的明顯日夜變化[2,12]。許多研究並認為經此「光化學核化機制」而產生的次要可凝結氣體，是許多偏遠大氣粒子核化過程的主要氣體來源。然而，這個機制是否適用接近人為排放源（如工業、汽車、飛機的排放廢氣）的情況卻值得進一步探討，在稍後所呈現的一些資料將顯示可能並非如此。

在較偏遠地區所觀測到的氣懸粒子日夜變化顯示，日間氣懸粒子的增加係發生於數小時的時間尺度裡；然而許多飛機排放研究卻顯示，剛噴出的廢氣煙流中立即含有極高濃度的超微粒子[11]。這些粒子的產生其實靠的是油料中的硫不經光化學作用便立即被轉換為硫酸（在此稱為「燃料硫核化機制」）。以古典雙組

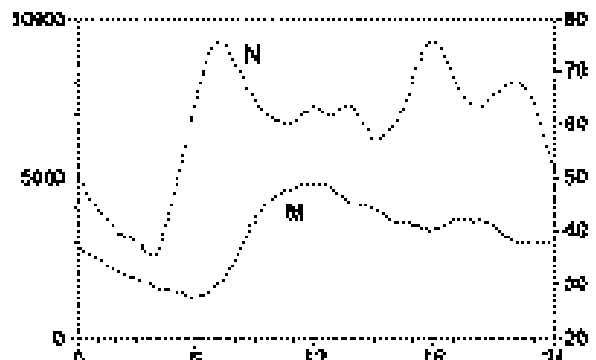
份成核 (binary nucleation) 理論進行估算，將可發現燃料中的硫必須有數個百分比直接轉換為硫酸方可解釋所產生的粒子濃度，然而以燃燒動力學為基礎的計算卻無法佐證這樣高的轉變比例[1,8,9]。其中的差異或許如同[6]及[5]的解釋，是由可提升粒子成核作用的離子靜電效應所造成。

以上研究飛機排放的學者所提出的一些粒子生成機制，極有可能也在其他類型的燃燒排放廢氣中發生。然而，過去針對工業、運輸與其他人為燃燒廢氣中粒子生成過程的研究卻多著重於光化學核化機制，甚少注意到那些飛機排放研究所提出的論點，即可由燃燒過程直接產生次要可凝結氣體。本研究則認為次要可凝結氣體不必自燃料中獲得，可直接得自空氣中所含有的既存粒子，並以觀測資料與實驗來證明這個新的機制。

二、觀測

氣懸粒子質量濃度的測量已為各地環保單位的例行工作項目。然而，由於氣懸粒子的數量濃度和質量濃度間通常並沒有明顯的相關性[13]，因此似乎很難由質量濃度的測量獲得粒子核化作用的直接證據。不過，間接的證據卻能經由與光化學所引致的核化機制相矛盾的現象而獲得。例如 Chow and Watson[3]發現，城市地區氣懸粒子質量濃度的日夜變化呈現清楚的雙峰型態，且峰值與早晨和傍晚上下班車流量密切相關；此雙峰型態迥異於偏遠地區常見的午後單峰型態，也顯示車輛所直接排放的粒子質量很可能高於光化學作用所產生的粒子質量。不過，粒子質量的測量結果不能提供有關超微粒子的資訊，因為超微粒子雖然數量居多，對總質量的貢獻卻很低。此外，Chow and Watson[3]所報告的結果也很可能只是反應出車輛所排放的煤煙粒子、不完全燃燒的油料、煤灰，以及路面再浮揚粒子 (resuspended particles)，這些粒子均較超微粒子大得多。

超微粒子形成機制的直接的證據必須包括粒子數量濃度的資訊，接下來的分析便是比較實測的粒子數量濃度與質量濃度。粒子數量濃度 (N) 的測量係使用 TSI Inc. 所出產的 SMPS-3934C 氣懸粒子徑譜儀，可在 10 ~ 520 nm



圖一 於台北地區所觀測的氣懸粒子數量濃度 (N) 與 PM₁₀ (M) 的平均日夜變化。

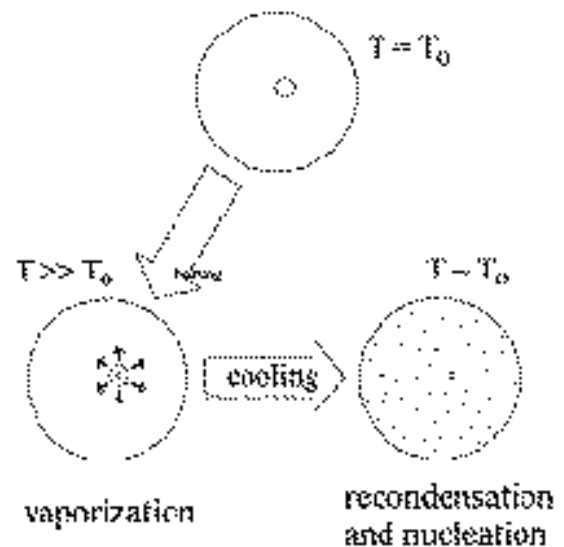
的直徑範圍量取 109 個頻道的粒子數量密度。所採用之數據為 1997 年秋季約兩個月期間內，測於台北市區的逐時資料。粒子質量濃度的數據則是利用前述觀測所在地附近 3 個環保署測站同一時期的平均 PM₁₀ (氣動直徑 10 μm 以下氣懸粒子的質量濃度) 逐時資料 (M)。以上資料經整理可得圖一所示的平均日變化曲線，其中有幾個明顯的特徵：1) N 和 M 均顯現早晚兩個主要峰值；2) M 的峰值明顯落後 N 的峰值，在早晨達 2 ~ 4 小時，在傍晚也有 1 ~ 3 小時；3) N 的攀升大約始於日出前 2 小時 (此觀測期間的日出時間為 5:40 ~ 6:10 am) N 的峰值很明顯與交通尖峰時段相符，不過 M 的時滯則顯示還有其他因素在控制粒子數量質量濃度的成長。造成 M 在交通尖峰後還能持續增加的原因就是大家所熟知的光化學核化機制，能將車輛所排放的 SO₂ 與 NO_x 等氣體轉換為可凝結的酸氣。這個機制的運作時間自然是在晨間交通尖峰之後比較長；傍晚的交通尖峰後只有很短且很弱的光化活動，以致 M 的增加也較晨間來得不明顯。

至於晨間 4 ~ 7 時的情況則得另尋機制來解釋，理由是此時段並無顯著的光化輻射通量，再加上此期間的 N 和 M 變化趨勢恰恰相反。這些情況意味著光化學活動很可能不是控制都市大氣中超微粒子生成的最可能的原因就是清晨逐漸增多的交通活動，然而為何 M 不也跟著增加呢？如果這些粒子是由燃料硫直接轉換成硫酸的機制 (燃料硫核化機制) 所造成，那麼所產生的硫酸必然會

增加氣懸粒子的總質量。當然，很可能這些新形成的超微粒子因為粒徑太小而不具顯著的質量，也可能 PM_{10} 採樣器的濾紙對次微米尺寸粒子的收集效率較低，可惜此刻缺乏細節的資訊可供進一步討論。粒子數量增加而質量卻不增甚或降低的這個問題，其實可以用一個過去所沒有注意的機制來合理解釋的，而且此機制並不違反以上這兩個可能性。

一般的機動車輛（尤其是機車）並未裝設有效的過濾器，以濾除吸入引擎的空氣中所含的細微粒子。氣懸粒子的常見成份中， H_2SO_4 和 HNO_3 的沸點（各為 $444.7^\circ C$ 和 $83^\circ C$ ）不高，而 NH_4HSO_4 和 $(NH_4)_2SO_4$ 則在攝氏幾百度的溫度下就會分解。然而引擎燃燒溫度卻通常超過 $1000^\circ C$ ，這些既存粒子因此很可能在高溫下氣化（vaporize）。超微粒子更是特別易受氣化，不僅因為它們的小粒徑，也由於其化學組成通常是易揮發性物質。在這種情況下，無論所使用油料含硫量的多寡，機動車輛的排放廢氣仍然可能含有大量的硫酸以及多種他類的可凝結蒸氣。這些可凝結蒸氣在進入排氣管時以及離開排氣口而與環境空氣混合時會快速冷卻，此冷卻過程會觸發激烈的粒子核化作用。圖二為此過程的示意圖，顯示既存粒子在高溫下氣化，然後在冷卻過程中再凝結，但快速的冷卻使得一大部分可凝結氣體並不附著在原有的粒子上，而是進行核化而形成新粒子。以上這個「再凝結核化機制」的假說是否有任何證據支持呢？讓我們先再次檢驗前述的觀測資料。

車輛廢氣中含有兩類直接來自周遭空氣的既存粒子：1) 在燃燒期間未被完全氣化的既存粒子，2) 由於混合過程而進入廢氣的環境粒子。許多研究顯示，既存粒子會減緩核化作用，因為蒸氣傾向凝結於現有的表面上[4,14]。因此，對光化學核化機制和燃料硫核化機制而言，粒子生成速率會隨環境空氣中既存粒子濃度增加而降低。但是對再凝結核化機制而言，環境空氣中既存粒子是產生新粒子的必要原料，因此核化速率應隨既存粒子濃度的增加而升高。對 N 逐時變化的進一步分析可對如此相反的論據提供一個驗證。首先定義 N_{max} 為 N 的峰值， N_{min} 為峰值前的谷值，而 $\Delta N \equiv N_{max} - N_{min}$ ，那麼 ΔN 可代表在交通尖峰期間新粒子

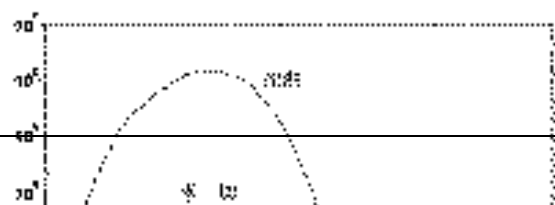


圖二 再凝結引致之核化機制示意圖。在燃燒加熱過程中，吸入引擎的空氣所含的既存粒子會在高溫下氣化，然後在排氣因與外界空氣混合而冷卻的過程中進行再凝結，並引致強烈的核化過程，形成大量的超微粒子。 T_0 代表環境氣溫。

的產生量，而 N_{min} 可代表交通尖峰前的初始環境粒子含量（由於凝結速率正比與數量和粒徑的乘積，因此 N 比 M 適於代表凝結消耗）。對圖一中的資料進行簡單的統計分析，便可發現 ΔN 和 N_{min} 之間的相關係數在晨間為 0.63，在傍晚為 0.70，這結果明顯傾向於再凝結核化機制。

三、實驗

接下來以一實驗來進一步檢驗先前所介紹的兩種與燃燒過程有關的核化機制（燃料硫核化機制、再凝結核化機制），重點放在圖二所描述的過程。此實驗將環境空氣通過一在置於高溫爐內的氧化鋁管，此間接加熱法避免了燃料硫或燃燒不完全的燃料之影響。被加熱的空氣離開高溫爐後逐漸被冷卻至室溫，粒子核化作用大多發生在此冷卻階段；同時，此冷卻的空氣也以導管送至氣懸粒子徑譜儀以測量氣懸粒子的粒徑分佈。由於汽、機車引擎燃燒溫度通常在 $1000 \sim 3000^\circ C$ ，此實驗將加溫管溫度定於 $1000^\circ C$ ，以獲得代表最低影響程度的結

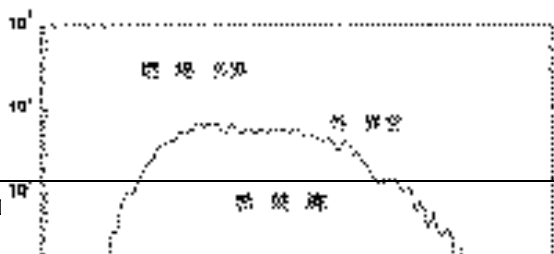


圖三 加熱過後 (heated) 和未加熱 (unheated) 空氣中氣懸粒子的粒徑分佈。

果。圖三中兩條曲線為加熱前、後所測得的粒徑分佈，很明顯地加熱過的空氣比不加熱的空氣含有較多的超微粒子，但較少粒徑大於約 120 nm 的大粒子。在加熱-冷卻的過程中，粒子總數量濃度由 $3,100 \text{ cm}^{-3}$ 增至 $710,000 \text{ cm}^{-3}$ ；由於沒有其他可凝結蒸氣的來源，這些粒子的產生顯然是再凝結核化機制所造成。與實際燃燒過程相比，此實驗中尚缺乏因燃燒所產生的水氣，但卻足以產生如此大量的粒子，顯示再凝結核化機制是個很有效的粒子產生機制。

圖三中還有一個值得注意的現象：在 SMPS 的有效偵測範圍內，加熱過和未加熱空氣中的粒子總體積分別為 $39.9 \mu\text{m}^3 \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.75 \mu\text{m}^3 \text{ cm}^{-3}$ ，其中的差別顯然是由一些粒徑大於 SMPS 偵測上限的粒子所造成的。事實上，圖三中粒徑大於約 100 nm 的粒子不太可能是由新核化的粒子成長而來，因為實驗過程過於短暫的，不容這些超微粒子以凝結或撞併的方式成長到這樣的尺寸。這些粒子較有可能是一些尚未完全氣化的既存粒子殘留體，不完全氣化的原因與其較大粒徑或含有不易揮發的化學成分有關。

上述的實驗運用高溫爐隔離加熱，這與一般車輛引擎或鍋爐內直接以燃料燃燒加熱不同，因為燃料本身或燃燒過程也可能影響核化過程。為瞭解燃料對此再凝結核化機制的影響，又進行另一個實驗，分別使用外界空氣與純空氣於機車引擎燃燒過程，並與為燃燒的外界空氣比較。由圖四之結果可發現，若以純空氣燃燒，則廢氣中含有最低的粒子濃度，這些



圖四 機車引擎燃燒實驗結果，包括以外界空氣加入引擎燃燒，以純空氣加引擎入燃燒，以及未燃燒的外界空氣中的氣懸粒子粒徑分佈。

粒子應為燃燒不完全所產生的煤灰 (soot) 粒子；而以外界空氣參與燃燒，則產生高濃度的小粒子。這個初步實驗再次支持「再凝結核化機制」。

四、討論與結論

前述的觀察和實驗結果顯示，燃燒過程可將一些較大的氣懸粒子轉變成大量的超微粒子，這個過程對人類和環境有許多負面的影響。例如，對固定的質量濃度而言，超微粒子更能散射光線，因此影響大氣能見度以及輻射平衡。同時，超微粒子比大的粒子更容易附著於肺壁與氣管上，對都市居民健康有更大的威脅[10]。目前所訂定的車輛引擎排放標準雖然的確有助於排放粒子總質量的降低，但一些所謂的低排放引擎實際上會產生數量更多的超微粒子[10]。過去對引擎排放的控制策略多著重於更乾淨的燃料、觸媒轉化技術以及廢氣過濾，而此研究結果則顯示如果將吸入引擎的空氣事先過濾，也許更能減少超微粒子的排放。

當然，移除既存氣懸粒子不保證能完全消除超微粒子的排放，因為還有燃料硫核化機制在運作。先前的討論並未比較燃料硫核化機制和再凝結核化機制何者比較重要，以下的簡單估算則提供了一個量級的概念。根據 Curtius[5] 對飛機排放的直接測量結果，引擎燃燒廢氣中硫酸蒸氣含量在高、低燃油硫含量的情況下各約為 1.3 ppbv 與 $< 0.05 \text{ ppbv}$ ，而都市 PM_{10} 值則通常在數十個 ppbv 左右，其成分中硫酸根佔了很大的比例。甚至在自由大氣中，氣懸粒子的

質量濃度也可達 1 ppbv 左右[7]。從可凝結氣體來源與含量的角度而言，再凝結核化機制在都市大氣中應比燃料硫核化機制更能有效率地產生超微粒子，在自由大氣中至少也有相當量級的核化速率。此外，既存氣懸粒子除了硫酸以外還含有其他許多可凝結氣體，這些異種氣體的存在可促成「多組份核化作用」的進行，這比水與硫酸的「雙組份核化作用」來得更有效率。

污染排放強度的資料是大氣化學模式得到準確計算的重要條件，然而目前的各種模式中僅有質量濃度的排放資料，缺乏數量濃度的各項數據，因此難以準確進行氣膠模擬。此研究所提出的再凝結核化機制更凸顯了這問題的嚴重性，因為車輛或鍋爐的排放粒子數量濃度不僅僅與燃料和燃燒條件有關，更與周邊環境空氣的氣膠粒子含量有關。因此，燃燒過程中，原有粒子被再處理而造成廢氣中粒子數量大增，是未來進行排放調查所需考慮的重要因子。

此研究對所提出的「再凝結核化機制」僅僅提供了初步的分析。未來應對既存粒子的大小、成分、質量濃度以及引擎溫度高、低和運轉速度對核化速率的影響做更進一步的調查，同時也應分析粒子在高溫下氣化程度與其粒徑與化學成份的關係。

參考文獻

- [1] C. Andronache and W. L. Chameides, *J. Geophys. Res.*, **102**, 21443 (1997).
- [2] U. Baltensperger, *J. Geophys. Res.*, **102**, 19707 (1997).
- [3] J.-C. Chow and J. G. Watson, *DRI Document # 4692.IDI*, Desert Research Institute, Reno, NV (1995).
- [4] D. Covert, V. N. Kapustin, P. K. Quinn and T. S. Bates, *J. Geophys. Res.*, **97**, 20581 (1992).
- [5] Curtius, et al., *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 923 (1998).
- [6] A. Frenzel and F. Arnold. In: Schumann, U. and Wurzel, D. (eds.), *Impact of emissions from aircraft and spacecraft upon the atmosphere*, Koln, Germany, 106-112(1994).
- [7] R. Jaenicke, In: P. V. Hobbs (ed.), *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, Academic Press, San Diego, 1-31 (1993).
- [8] B. Kärcher, *J. Geophys. Res.*, **100**, 18835 (1995).
- [9] B. Kärcher, and D. W. Fahey, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 389 (1997).
- [10] D. B. Kittelson, *J. Aerosol Sci.*, **29**, 575 (1998).
- [11] A. Petzold, *J. Geophys. Res.*, **102**, 29867 (1997).
- [12] Raes, *J. Geophys. Res.*, **102**, 21315 (1997).
- [13] Th. Tuch, P. Brand, H. E. Wichmann and J. Heyder, *Atmos. Environ.*, **31**, 4193 (1997).
- [14] R. J. Weber, P. H. McMurry, F. L. Eisele and D. J. Tanner, *J. Atmos. Sci.*, **52**, 2242 (1995).
- [15] F. Yu and R. P. Turco, *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 1927 (1997).