

臭氧光化生成與台北盆地區域性環流

柳中明* 林欣慕* 沈世宏***
李昌衡* 劉紹臣** 方淑慧****

摘要

本文分析夏季台北盆地內空氣品質資料，與光化理論相驗證。指出在低雲量，高太陽輻射量之晴天時，在台北盆地內所測臭氧，應主要源自車輛排放之 NO 與 NMHC 經光化反應生成。本文並採用箱型模式與一維光化模式模擬光化生成臭氧情形，以分析臭氧預報與控制之可能性，並了解其在垂直向上之分佈特性。

本文同時分析臭氧光化生成顯著之單尖峰日內，地面氣象配合環境。指出台北盆地因經淡水河連繫台灣海峽，且北、東與南方多山，所以日夜變化之區域性環流顯著，其對臭氧在時間與水平方向上之分佈，有明顯影響。譬如海陸風環流顯著之晴天，一日內風向多變，而致上午 7 ~ 12 時之間風速較低，城市內空氣形成滯流，有助於光化反應充份進行。12 時後風速加強，臭氧無法繼續累積，因此形成高值多出現在 12 ~ 14 時之間。此外午後多盛行西北或東風，因此景美站、南港站與板橋站臭氧值均較高。

關鍵詞：臭氧、光化反應、區域性環流。

一、簡介

光化反應生成臭氧，為自然界中臭氧的主要來源。若臭氧生成於對流層頂以上，則有助於吸收太陽輻射中紫外線部份，對地表面上人類與動、植物的生存環境有極大助益。但若臭氧生成於近地面，尤其是集中於市內。譬如洛杉磯的光化霧，主要即含有臭氧。由於人類呼吸與視覺器官，直接與臭氧接觸，即會受到傷害 (Goldsmith and Friberg, 1982)。此外，空氣中超過 40 ppb 的臭氧，長期與農作物接觸，亦會造成農作物死亡，收穫量降低 (Heck et al., 1982)。而歐洲黑森林的樹木不斷死亡，亦被歸罪於臭氧 (Hileman, 1984)。

* 台灣大學大氣科學系教授

** 美國國家海洋與大氣總署環境研究實驗室研究員

*** 行政院環保署環境檢驗所所長

**** 行政院環保署科長

在近地面，自然界中的 CO_2 、 CH_4 均能經光化反應生成臭氧，但其貢獻相當微小。城市中，車輛排放的 NO 與 NMHC (Non-Methane HydroCarbon)，經光化反應能生成臭氧。其中有 3 個相當重要的條件：(1) 充份的陽光，(2) 適量的 NO 、 NMHC ，(3) 充裕的光化反應時間。

柳與劉 (1988), Liu and Liu (1988), Liu et al. (1988)，分析台北市環保局空氣品質測站 (圖 1) 的臭氧資料，指出景美站在 75 年與 76 年分別有 127 次與 60 次 1 小時臭氧值大於 120 ppb 。此已超越國際間所認同之每年不可有 1 次 1 小時臭氧值大於 120 ppb 的標準，可見台北確有光化霧的問題。此外，分析中指出，臭氧日變化主要可區分為單尖峰型 (Single Peak ; SP) 與雙尖峰型 (Double Peak ; DP) 。 SP 的臭氧高值出現在中午 12~14 時之間，Liu et al. (1988) 指出應與 NO 、 NMHC 光化生成 O_3 有密切相關。 DP 的臭氧高值出現在清晨 4~6 時與下午 14 時附近，柳等 (1989) 已對冬季經常發生的雙尖峰型現象作詳細分析，本文不贅重述。

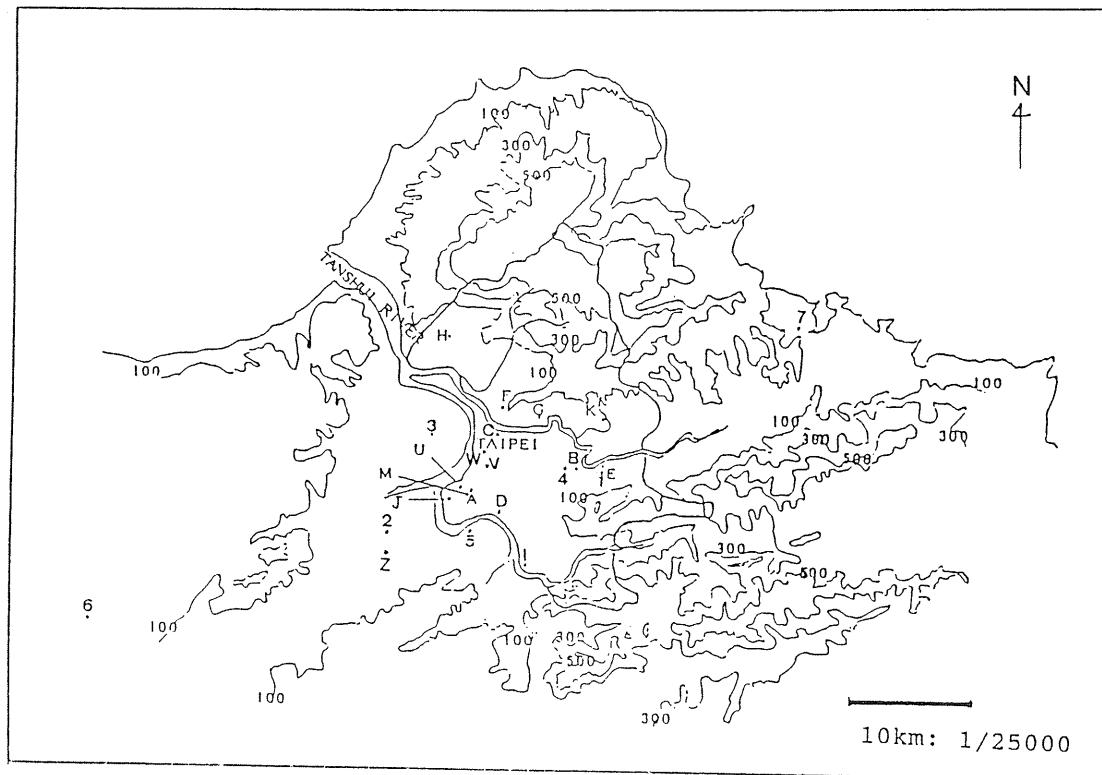
本文將詳細分析單尖峰型臭氧，與光化過程與區域性環流間之相關。 Liu et al. (1988) 曾指出夏季時 SP 出現機率在 50 % 以上，是以本文將主要分析夏季時 SP 資料。第二節內先經由統計分析指出平均特性；第三節內則經由數值模擬，討論臭氧光化生成的特性；第四節內則分析個案，以尋求對區域性環流的詳細了解。

二、單尖峰型臭氧與光化反應

圖 2 為 1987 年 6 月單尖峰型臭氧日變化資料，台北市環保局 (EPB) 與行政院環保署 (EPA) 資料均分別繪出。明顯地， O_3 1 日內最高值出現在 12~14 時之間，而晚上 20 時至次日清晨 8 時之間臭氧值極低 (約小於 10 ppb ，接近儀器測量最小極限) 。此外，EPB 資料中景美站臭氧最高，EPA 資料中板橋站臭氧最高。設若 SP 日變化特性與光化反應有關，則臭氧在台北市內水平分佈特性，就應與台北盆地內區域性環流有關。

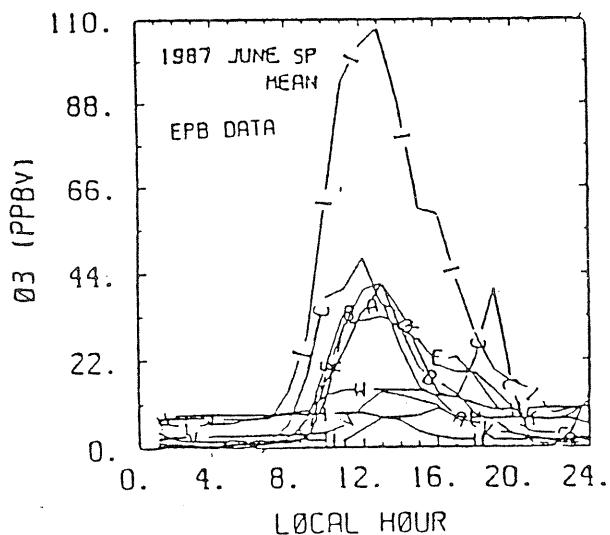
以下吾人企圖分析空氣品質資料，以了解單尖峰型臭氧與光化反應生成臭氧之相關。圖 3 為 EPB 與 EPA 所測 NO_x , NO , NO_2 , 與 NMHC 在 1987 年 6 月所有 SP 個案內之平均日變化資料。大致而言，各氣體在各站之日變化特徵均相當接近。 NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{PAN} + \text{NO}_3$) 主要成分為 NO ，也即與車子排放廢氣，有最直接之線性相關。在圖 3(a) 中顯示 NO_x 最高值出現在 8, 9 點之間，也即是早上交通尖峰時間。另外 NO_x 在晚上 20 點附近亦有高值出現，此可能因為入夜後混合層高度下降，所以晚上 NO_x 尖峰出現時間較交通尖峰時間 (18 時) 為晚。此外 EPA 之 NO 資料 (圖 3(d)) 亦大致出現上述特徵。當然，因為 NO 與 NO_x 直接反映車子排放廢氣情形，因此測量所得與測站附近地形、地物有極大相關。

車子排放之另一廢氣 NMHC ，基本上含有相當多且不同的碳氫化合物。 Perkins, (1980) 指出不同之碳氫化合物反應速率亦不同，因此測量 NMHC 之單位採用 PPMC (

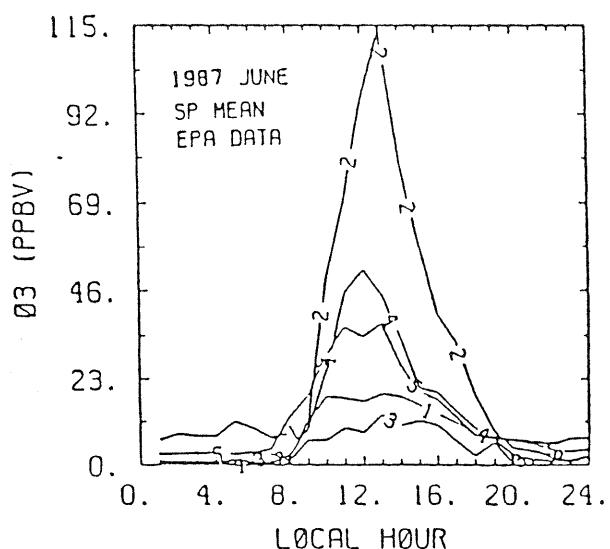


A : 城中站，B : 松山站，C : 中山站，D : 古亭站，E : 南港站，
F : 士林站，G : 大直站，H : 北投站，I : 景美站，J : 雙園站，
K : 內湖站，U : 館前路站，V : 中山北路站，W : 重慶北路站；
A~W 為台北市環保局 (EPB) 空氣品質測站。
1 : 南港站，2 : 板橋站，3 : 三重站，4 : 松山站，5 : 永和站，
6 : 中壢站，7 : 基隆站；1~7 為行政院環保署 (EPA) 空氣品質
測站。
M、Z 為中央氣象局台北地面氣象站，與板橋探空站。

圖 1 台北盆地地形圖，等高線為 100、300、500 公尺



(a)



(b)

圖 2 1987 年 6 月份(a) EPB SP 日 / 月平均
(b) EPA SP 日 / 月平均 O₃ 日變化圖

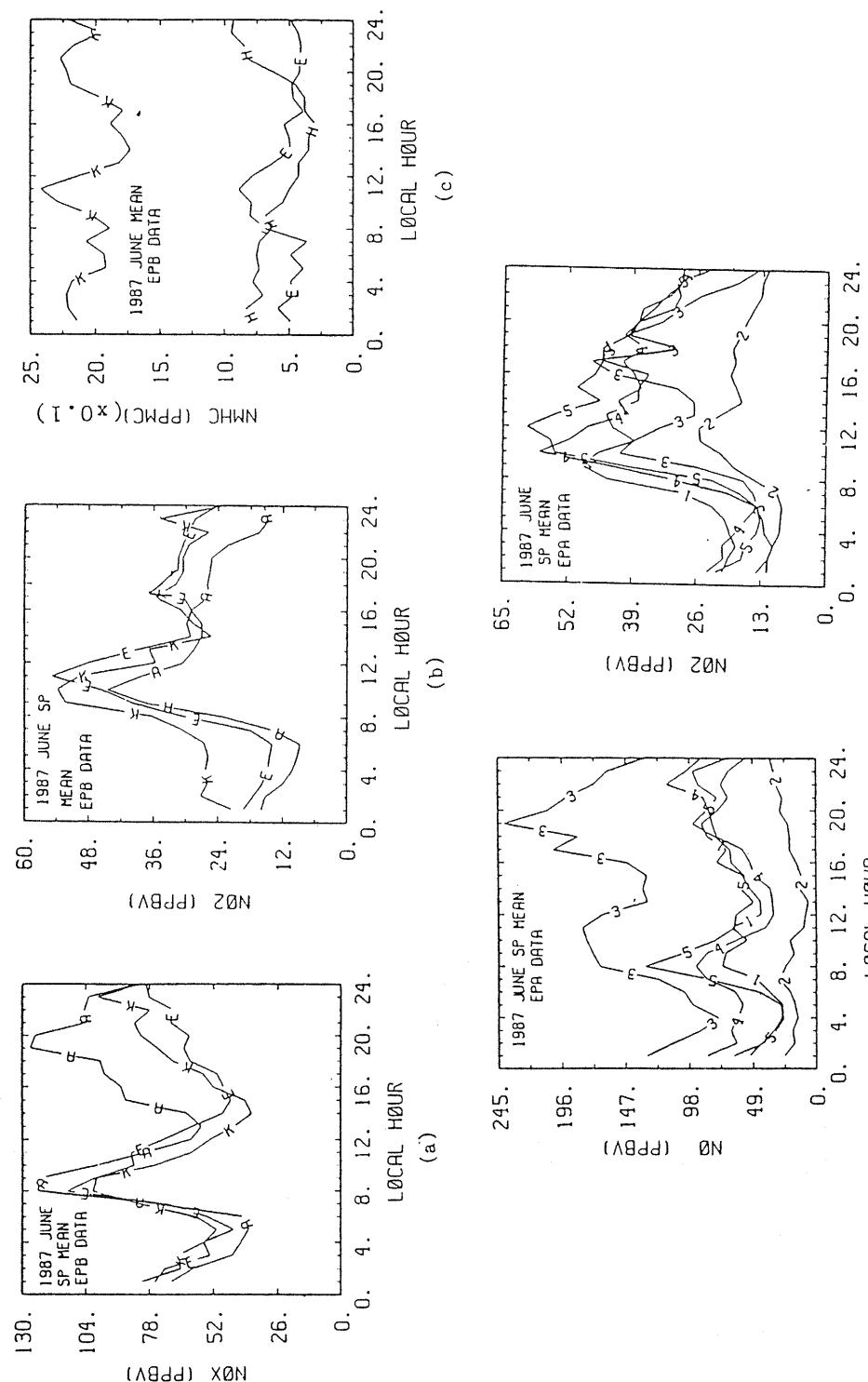


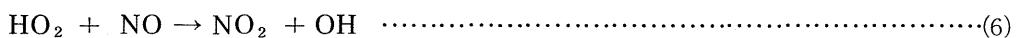
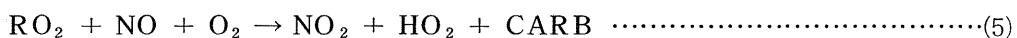
圖3 1987年6月份EPB SP日/月平均
日變化圖，以及EPA SP日/月平均
(a)NO_x (b)NO₂ (c)NMHC
(d)NO (e)NO₂ 日變化圖

Parts-Per-Million of Carbon)，亦即PPMV乘上碳氢化合物之含碳原子個數(Seinfeld, 1986)。不過一般測量NMHC之可信度並不太高。圖3(c)指出NMHC在10~12時之間具最高值，14時附近具最低值。

依臭氧光化平衡概念 (Whitten, 1983)，臭氧生成主要為



而此 3 類氣體 (NO, NO₂, O₃)，經上述反應僅約在數分鐘內即達到靜止平衡，因此臭氧在光化平衡概念下不應增加或減少。但在實測中，O₃ 在清晨後，會隨時間而累積。因此必須有其他機制生成 NO₂，才能造成 O₃ 之增加。最可能的就是 NMHC 與空氣中羥基游離基 (Hydroxyl radical) OH 反應，生成有機性游離基 (Organic radical) RO₂：



(5)式中CARB表碳基物質(Carbonyl Compounds)。清晨交通尖峰時，空氣中NO，NMHC量均極大，可經(4)，(5)反應生成NO₂。因此NO₂之尖峰時間應較NO之尖峰時間為晚，圖3(b)與圖3(e)顯示應在10時左右。而當NO₂/NO之比值愈來愈大時，經(2)，(3)之反應而生成之O₃量也應逐時增加。不過同時間



也即 NO_2 可被消滅，形成硝酸。所以 NO_2 應在達高值後迅速減少。圖3(b)可注意到10~14時之間 NO_2 減少之速率極大。此時由於大多 NO 已經(5)轉換成 NO_3^- ，因此經(1)式 O_3 能被消滅的量也不大，所以臭氧反而在 NO ， NO_2 ，NMHC不斷減少後，能累積相當高值（圖2(a)、(b)）。有關NMHC，因為(4)，(5)式中產生 RO_2 ，CARB，因此實測之高值要較 NO 之高值出現時間為晚，圖3(c)中顯示為10時。

當然以上(1)~(7)為簡化之光化反應，其簡略分析已可用於解釋圖 2 與圖 3 中，NO，NO₂，NMHC 與 O₃彼此之間經光化反應而產生之互動關係。顯示台北夏季單尖峰型臭氧，與光化反應生成臭氧有極大關聯。下節中則將以數值模擬方式作詳細分析。

在圖 2 中有關臭氧之日變化，尚有部份與光化反應無關的現象，就是(1)尖峰出現在 12~14 時，而不是高值一直持續到下午交通尖峰時間。(2)晚上 20 時~凌晨 8 時之間臭氧量趨近於 0。前者應與水平風場傳送有關 (Lin et al., 1988)；後者則與混合層高度之日變化有

關，因為晚上20時以後混合層趨近於地面，因此高層與低層臭層無法混合，臭氧只有經(1)式不斷減少，形成NO₂。至於臭氧在水平面分佈不均之現象，此可能與當地NO_x, NMHC排放量，與光化反應時間（也即測站高度，離道路距離等）有關，或與台北盆地區域性環流等有關。

三、數值模擬臭氧光化生成

(一) 箱型模式

最簡易之臭氧光化生成數值模擬方式，為假設一封閉之城市空氣塊，含有清晨交通尖峰時間所觀測到之NO_x, NMHC（所謂一次污染空氣），順著盛行風前進，空氣塊吸收陽光，不斷進行光化反應。此基本上為光化煙霧室（smog chamber）的實驗構想，也是EKMA（Empirical Kinetic Modeling Approach）模式的基本理念。其優點為模擬結果與煙霧室實驗相驗證，有助於確定數值模擬化學反應式之可信度，同時也可為光化污染控制決策之分析工具（Dodge, 1977；Dimitrads and Dodge, 1983）。美國環保署所採用之EKMA模式，為依據碳原子結合狀況而發展出之總括型（Lumped）CBM-IV（Carbon-Bond Model version IV）化學反應模式（Gery et al., 1988）。另一主流系統為Atkinson et al. (1982), Stockwell (1986), Trainer et al. (1987), Lin et al. (1988)等，所採用之細分有機化學物質反應的模擬方法。

本文採用Lin et al. (1988)之箱型模式（Box Model）。此模式已與區域性酸雨沈積模式（ADMP；Regional Acid Deposition Model, 1987）相比較，也即間接地與煙霧室實驗結果相驗證過。模式中考慮113個化學反應式（表1），與20個光解反應（表2），並分析22個長生命期（大於10 min）化學物質，與64個短生命期化學物質的演變。本文參考柳與劉（1988），採用76年6月12日單尖峰型臭氧個案為分析對象（圖4(a)、(b)）。首先依據本地緯度，垂直氣柱中月平均總臭氧量，太陽與地球相對距離……等，計算表2中各光解反應之光解速率。此資料輸入箱型模式中，再考慮所有清晨時可能之NO_x, NMHC組合（本文採用ADMP之NMHC成份（表3）），即可估算出中午12時在台北風場下游之臭氧量（圖5）。美國環保署一貫採用OZIPP（Ozone Isopleth Plotting Package）繪出類似圖5之臭氧與NO_x, NMHC相關圖，以為控制O₃光化生成之參考。在台灣類似之分析圖，尚是第一次被繪出。當然，國內目前無任何參考資料，可提供說明空氣中NMHC成份。因此本文研究僅在提供定性特徵分析與定量參考。

採用圖5可估計臭氧在中午時之最高值，譬如76年6月12日（NO_x, NMHC）（圖6）在台北6～9時之平均值為（112 ppbv, 1.175 ppmc），所以估計之中午O₃最高值為251 ppb（參考Costanga and Seinfeld, 1982）。當日所觀測之臭氧最高值出現在景美，12～14時之間持續3小時超過200 ppbv，（儀器上限為200 ppbv），顯示估計

表一 箱型模式內化學反應式

Reaction	Rate (cm ³ S ⁻¹)	Code
O('D) + H ₂ O → O ₂ 2OH	2.2 × 10 ⁻¹⁰	A ₈
O('D) + CH ₄ → O ₂ CH ₃ O ₂ + OH	1.4 × 10 ⁻¹⁰	A ₁₁
OH + CH ₄ → O ₂ CH ₃ O ₂ + H ₂ O	2.4 × 10 ⁻¹² e × p (-1710/T)	A ₁₂
O('D) + H ₂ → O ₂ HO ₂ + OH	1 × 10 ⁻¹⁰	A ₁₃
OH + H ₂ → O ₂ HO ₂ + H ₂ O	5.5 × 10 ⁻¹² e × p (-2000/T)	A _{13B}
OH + CO → HO ₂ + CO ₂	1.5 × 10 ⁻¹³ (1 + 0.6p(atm))	A _{17A}
OH + HO ₂ → H ₂ O + O ₂	4.6 × 10 ⁻¹¹ e × p (230/T)	A ₁₈
OH + O ₃ → HO ₂ + O ₂	1.6 × 10 ⁻¹² e × p (-940/T)	A ₁₉
HO ₂ + O ₃ → OH + 2O ₂	1.1 × 10 ⁻¹⁴ e × p (-500/T)	A ₂₁
HO ₂ + HO ₂ → H ₂ O ₂ + O ₂	[1.7 × 10 ⁻¹³ M e × p (1000/T) + 2.3 × 10 ⁻¹³ e × p (600/T)] × (1 + 1.4 × 10 ⁻¹ e × p (2000/T)H ₂ O)	A ₂₂
OH + H ₂ O ₂ → HO ₂ + H ₂ O	3.3 × 10 ⁻¹² e × p (-200/T)	A ₂₃
HO ₂ + NO → NO ₂ + OH	3.7 × 10 ⁻¹² e × p (240/T)	A ₂₄
NO + O ₃ → NO ₂ + O ₂	2 × 10 ⁻¹² e × p (-1400/T)	A ₂₆
OH + HNO ₃ → H ₂ O + NO ₃	7.2 × 10 ⁻⁵ e × p (785/T) + { 1.9 × 10 ⁻³³ e × p (725/T)M } / { 1 + [1.9 × 10 ⁻³³ e × p (725/T)M] } / [4.1 × 10 ¹⁶ e × p (-1440/T)] }	A ₂₉
NO ₃ + NO → 2NO ₂	2 × 10 ⁻¹¹	A ₄₁
NO ₂ + O ₃ → NO ₃ + O ₂	1.4 × 10 ⁻¹³ e × p (-2500/T)	A ₄₃
CH ₃ O ₂ + HO ₂ → CH ₃ OOH + O ₂	7.7 × 10 ⁻¹⁴ e × p (1300/T)	A ₆₃
CH ₃ O ₂ + CH ₃ O ₂ → 2HO ₂ + 2CH ₂ O) ¹	K = 1.9 × 10 ⁻³ e × p (220/T)	A ₆₄
	→ CH ₂ O + CH ₃ OH) ² K ₁ = 0.38K, K ₂ = 0.62K	
CH ₃ OOH + OH → CH ₃ O ₂ + H ₂ O) ¹	K = 1 × 10 ⁻¹¹	A ₆₅
	→ CH ₂ O + OH + H ₂ O) ² K ₁ = 0.56K, K ₂ = 0.44K	
CH ₃ O ₂ + NO → O ₂ HO ₂ + CH ₂ O + NO ₂	4.2 × 10 ⁻¹² e × p (180/T)	A ₆₆
CH ₂ O + OH → M HO ₂ + H ₂ O + CO	1 × 10 ⁻¹¹	A ₆₈
NO + NO ₂ + H ₂ O → 2HNO ₂	6 × 10 ⁻³⁷	A ₇₂
N ₂ O ₅ + H ₂ O → 2HNO ₃	1 × 10 ⁻³⁰	A ₇₃

表 1 箱型模式內化學反應式 (續 1)

Reaction	Rate ($\text{cm}^3 \text{S}^{-1}$)	Code
$\text{O} (^3\text{D}) + \text{M} \xrightarrow{\text{M}} \text{O} (^3\text{P})$	2.87×10^{-11}	A _{K1}
$\text{OH} + \text{HO}_2\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{products}$	$1.3 \times 10^{-12} e \times p (380/T)$	A ₇₃
$\text{HO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$C_{71} \times 4.76 \times 10^{26} e \times p (-10900/T)$	A ₇₄
$\text{OH} + \text{PAN} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{products}$	$1.23 \times 10^{-12} e \times p (-651/T)$	A ₇₉
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.1 \times 10^{-11} e \times p (-1100/T)$	A ₈₄
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} e \times p (180/T)$	A ₈₅
$\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.4 \times 10^{-11} e \times p (-750/T)$	A ₈₆
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} e \times p (180/T)$	A ₈₇
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_2\text{H}_4\text{OHO}_2$	$2.18 \times 10^{-12} e \times p (387/T)$	A ₉₀
$\text{C}_2\text{H}_4\text{OHO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} 2\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} e \times p (180/T)$	A ₉₁
$\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{OHO}_2$	$4.1 \times 10^{-12} e \times p (544/T)$	A ₉₂
$\text{C}_3\text{H}_6\text{OHO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$4.2 \times 10^{-12} e \times p (180/T)$	A ₉₃
$\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + 0.4\text{CH}_2\text{O}_2$ + 0.4 CO + 0.1 HO ₂	$1.2 \times 10^{-14} e \times p (-2633/T)$	A ₉₄
$\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow 0.5\text{CH}_2\text{O} + 0.5\text{CH}_3\text{CHO}$ + 0.2CH ₂ O ₂ + 0.2CH ₃ CHO ₂ + 0.3CO + 0.2HO ₂ + 0.1OH + 0.2CH ₃ O ₂	$1.3 \times 10^{-15} e \times p (-2105/T)$	A ₉₅
$\text{CH}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	7×10^{-12}	A ₉₇
$\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	7×10^{-13}	A ₉₈
$\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{products}$	4×10^{-18}	A ₁₀₁
$\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$	7×10^{-12}	A ₁₀₂
$\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}$	7×10^{-13}	A ₁₀₃
$\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{products}$	2×10^{-14}	A ₁₀₅
$\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{O}_3} \text{products}$	4×10^{-18}	A ₁₀₆
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$6.7 \times 10^{-12} e \times p (250/T)$	A ₈₀
$\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	4.77×10^{-12}	A ₈₁
$\text{PAN} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO}_2$	$2 \times 10^{16} e \times p (-13543/T) (\text{S}^{-1})$	A ₈₂
$\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} e \times p (180/T)$	A ₈₃
$\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_{10} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.68 \times 10^{-11} e \times p (-559/T)$	A ₈₈

表1 箱型模式內化學反應式(續2)

Reaction	Rate ($\text{cm}^3 \text{S}^{-1}$)	Code
$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} 0.9\text{NO}_2 + 0.6\text{HO}_2 + 0.3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.3\text{CH}_3\text{CHO} + 0.47\text{MEK} + 0.1\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (-180/T)$	A ₈₉
$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.9×10^{-11}	A ₁₁₀
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PPN}$	4.77×10^{-12}	A ₁₁₁
$\text{PPN} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}_2 + \text{NO}_2$	$2 \times 10^{16} \text{ e} \times \text{p} (-13543/T) (\text{S}^{-1})$	A ₁₁₂
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/T)$	A ₁₁₃
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	8.8×10^{-13}	A ₁₁₄
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{COCH}_3 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/T)$	A ₁₁₅
$\text{OH} + \text{Toluene} \rightarrow 0.07\text{ARO}_2 + 0.13\text{CRESOL} + 0.13\text{HO}_2 + 0.8\text{ADD}$	6×10^{-12}	A ₁₁₆
$\text{ARO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{BENCHO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/T)$	A ₁₁₇
$\text{ADD} + \text{NO} \rightarrow \text{DIAL} + \text{CH}_3\text{COCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/T)$	A ₁₁₈
$\text{OH} + \text{DIAL} \rightarrow \text{ERO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.9×10^{-11}	A ₁₁₉
$\text{ERO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{ERO}_2\text{NO}_2$	4.77×10^{-12}	A ₁₂₀
$\text{ERO}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{ERO}_2 + \text{NO}_2$	$2 \times 10^{16} \text{ e} \times \text{p} (-13543/T) (\text{S}^{-1})$	A ₁₂₁
$\text{ERO}_2 + \text{NO} \rightarrow 3\text{NO} + \text{HO}_2 + \text{CHOCHO}$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/T)$	A ₁₂₂
$\text{OH} + \text{CHOCHO} \rightarrow \text{HO}_2 + 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.15×10^{-11}	A ₁₂₃
$\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.73×10^{-11}	A ₁₂₄
$\text{OH} + \alpha - \text{pinene} \rightarrow \text{PINO}_2$	$1.07 \times 10^{-11} \text{ e} \times \text{p} (500/T)$	A ₁₂₅
$\text{PINO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{PCHO}$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/T)$	A ₁₂₆
$\text{PCHO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{ALD}_4 + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	4.77×10^{-12}	A ₁₂₇
$\text{PCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{PCO}_3$	1.5×10^{-11}	A ₁₂₈
$\text{PCO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PIAN}$	4.8×10^{-12}	A ₁₂₉
$\text{PIAN} \rightarrow \text{PCO}_3 + \text{NO}_2$	$2 \times 10^{16} \text{ e} \times \text{p} (-13543/T)$	A ₁₃₀
$\text{PCO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{PRO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/T)$	A ₁₃₁
$\text{PRO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{ALD}_4 + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/T)$	A ₁₃₂
$\text{O}_3 + \alpha - \text{pinene} \rightarrow \text{BIR}$	$3.75 \times 10^{-15} \text{ e} \times \text{p} (-1170/T)$	A ₁₃₃
$\text{BIR} + \text{NO} \rightarrow \text{PCHO} + \text{NO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/T)$	A ₁₃₄

表1 箱型模式內化學反應式(續3)

Reaction	Rate ($\text{cm}^3 \text{S}^{-1}$)	Code
BIR + NO_2 \rightarrow PCHO + NO_3	7×10^{-13}	A ₁₃₅
BIR + H_2O \rightarrow products	1.7×10^{-18}	A ₁₃₆
ALD ₄ + OH \rightarrow ACO ₄	$6.8 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (250/\text{T})$	A ₁₃₇
ACO ₄ + NO_2 \rightarrow PAN ₂	4.8×10^{-12}	A ₁₃₈
PAN ₂ \rightarrow ACO ₄ + NO_2	$2 \times 10^{16} \text{ e} \times \text{p} (-13543/\text{T}) (\text{S}^{-1})$	A ₁₃₉
ACO ₄ + NO \rightarrow $\text{NO}_2 + \text{MPOX}$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/\text{T})$	A ₁₄₀
OH + Isoprene \rightarrow RISO ₂	$1.5 \times 10^{-11} \text{ e} \times \text{p} (500/\text{T})$	A ₁₄₁
RISO ₂ + NO \rightarrow $0.9\text{NO}_2 + 0.9\text{HO}_2$ + $0.9\text{CH}_2\text{O} + 0.45\text{MVK}$ + $0.45\text{MACR} + 0.1\text{nitrates}$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/\text{T})$	A ₁₄₂
O ₃ + Isoprene \rightarrow $0.5\text{CH}_2\text{O} + 0.2\text{MVK}$ + $0.3\text{MACR} + 0.2\text{CH}_2\text{OO}$ + $0.05\text{HO}_2 + 0.2\text{CO}$ + $0.2\text{MVKOO} + 0.3\text{MAOO}$	$7 \times 10^{-15} \text{ e} \times \text{p} (-1900/\text{T})$	A ₁₄₃
MVKOO + NO \rightarrow MVK + NO_2	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/\text{T})$	A ₁₄₄
MVKOO + NO_2 \rightarrow MVK + NO_3	7×10^{-13}	A ₁₄₅
MVKOO + H_2O \rightarrow stable products	3.4×10^{-18}	A ₁₄₆
MAOO + NO \rightarrow MACR + NO_2	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/\text{T})$	A ₁₄₇
MAOO + NO_2 \rightarrow MACR + NO_3	7×10^{-13}	A ₁₄₈
MAOO + H_2O $\xrightarrow{\text{O}_2}$ stable products	3.4×10^{-18}	A ₁₄₉
OH + MVK \rightarrow MVKO ₂	$3.4 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (500/\text{T})$	A ₁₅₁
NO + MVKO ₂ $\xrightarrow{\text{O}_2}$ $0.9\text{NO}_2 + 0.6\text{CH}_3\text{COO}_2$ + $0.6\text{HAC} + 0.3\text{HO}_2$ + $0.3\text{CH}_2\text{O} + 0.3\text{MGLY}$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/\text{T})$	A ₁₅₂
OH + MAC $\xrightarrow{\text{M}}$ HACO ₂	1.5×10^{-11}	A ₁₅₃
HACO ₂ + NO_2 \rightarrow HPAN	4.7×10^{-12}	A ₁₅₄
HPAN \rightarrow HACO ₂ + NO_2	$2 \times 10^{16} \text{ e} \times \text{p} (-13543/\text{T}) (\text{S}^{-1})$	A ₁₅₅
HACO ₂ + NO $\xrightarrow{\text{O}_2}$ $\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$4.2 \times 10^{12} \text{ e} \times \text{p} (180/\text{T})$	A ₁₅₆
OH + MACR \rightarrow MAOO ₂	1.02×10^{-11}	A ₁₅₇
MAOO ₂ + 3 NO $\xrightarrow{\text{M}}$ $3\text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{MGLY}$	$4.2 \times 10^{-12} \text{ e} \times \text{p} (180/\text{T})$	A ₁₅₈

表1 箱型模式內化學反應式(續4)

Reaction	Rate($\text{cm}^3 \text{S}^{-1}$)	Code
$\text{MAOO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{MPAN}$	4.8×10^{-12}	A ₁₅₉
$\text{MPAN} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{MAOO}_2 + \text{NO}_2$	$2 \times 10^{16} \exp(-13543/T) (\text{S}^{-1})$	A ₁₆₀
$\text{OH} + \text{MACR} \rightarrow \text{MRO}_2$	$3.9 \times 10^{-12} \exp(500/T)$	A ₁₆₁
$\text{MRO}_2 + \text{NO} \rightarrow 0.9\text{NO}_2 + 0.9\text{HO}_2 + 0.9\text{CH}_2\text{O} + 0.9\text{MGLY} + 0.1\text{nitrates}$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₆₂
$\text{O}_3 + \text{MVK} \rightarrow 0.5\text{CH}_2\text{O} + 0.5\text{MGLY} + 0.2\text{CH}_2\text{OO} + 0.2\text{CO} + 0.2\text{HO}_3 + 0.2\text{MCRIG} + 0.2\text{MCRIG} + 0.5\text{CH}_3\text{CHO} + 0.15\text{CH}_3\text{COO}_3$	$4 \times 10^{-15} \exp(-2000/T)$	A ₁₆₃
$\text{O}_3 + \text{MACR} \rightarrow 0.5\text{CH}_2\text{O} + 0.5\text{MGLY} + 0.2\text{CH}_2\text{OO} + 0.35\text{CO} + 0.21\text{HO}_2 + 0.2\text{MCRIG} + 0.15\text{CH}_3\text{O}_3 + \text{stable products}$	$4.4 \times 10^{-15} \exp(-2500/T)$	A ₁₆₄
$\text{MCRIG} + \text{NO} \rightarrow \text{MGLY} + \text{NO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$	A ₁₆₅
$\text{MCRIG} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{MGLY} + \text{NO}_3$	7×10^{-13}	A ₁₆₆
$\text{MCRIG} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{stable products}$	3.4×10^{-18}	A ₁₆₇
Reaction	Rate($\text{cm}^6 \text{S}^{-1}$)	Code
$\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$K_0^{300} = 2.6 \times 10^{-30}, n = 32$ $K_\infty^{300} = 2.4 \times 10^{-11}, m = 1.3$	A ₃₀
$\text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M}$	$K_0^{300} = 1.8 \times 10^{-31}, n = 3.2$ $K_\infty^{300} = 4.7 \times 10^{-12}, m = 1.4$	C ₇₁
$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$K_0^{300} = 2.2 \times 10^{-30}, n = 4.3$ $K_\infty^{300} = 1.5 \times 10^{-12}, m = 0.5$	A ₄₄
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$K_0^{300} = 3.2 \times 10^{-30}, n = 4.3$ $K_\infty^{300} = 1.5 \times 10^{-12}, m = 0.5$	A ₄₅

表 1 箱型模式內化學反應式（續 5）

Reaction	Rate (cm ³ S ⁻¹)	Code
$\text{OH} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_2$	$K_0^{300} = 7 \times 10^{-31}, n = 2.6$ $K_\infty^{300} = 1.5 \times 10^{-11}, m = 0.5$	A ₇₁
$\text{Rate} \quad K = \left(\frac{K_0(T)[M]}{1 + K_0(T)[M]/K_\infty(T)} \right) \times 0.6 \{ 1 + [\log_{10}(K_0(T)[M]/K_\infty(T))]^2 \}^{-1}$		

NOTE : [M], air density (cm^{-3})

MEK, methyl ethyl ketone ($\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$)

MVK, methyl vinyl ketone ($\text{CH}_3\text{COCH=CH}_2$)

MACR, methacrolein ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$)

MGLY, methyl glyoxal (CH₃COCHO)

HAC, hydroxyacetylaldehyde (HOCH_2CHO)

RISOO₂, Isoprene RO₂

MVKO₂, MVK-RQ₂

MVKO₂, MVK-RO₂

$$\text{MAOO}_3 \cdot \text{CH}_3 \equiv \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(=\text{O})\text{OO}$$

MRO₃ - MACR - RO-

$$\text{HCO}_3^- \quad \text{HOCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OO}$$

PAN, peroxyacetyl nitrate ($\text{CH}_3\text{CO}\text{NO}_2$)

PPN = peroxynpropionyl nitrate ($C_3H_5CO_2NO_2$)

HPAN-OHCH₂CO₂NO₂

$$\text{MPAN} = \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{NO}_2$$

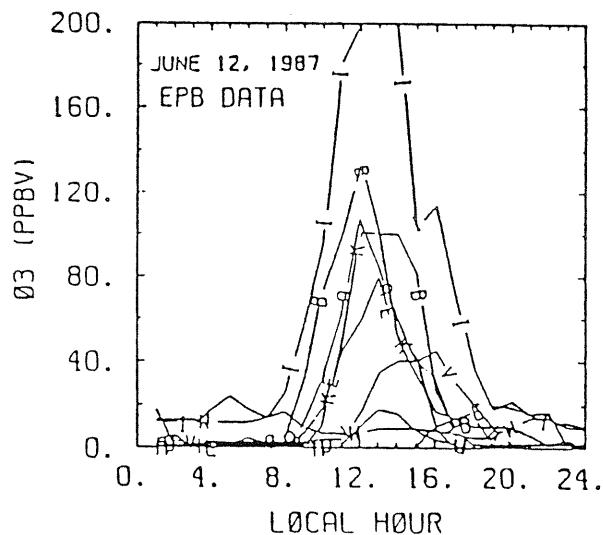
MVKOO, Criegee biradical ($\text{CH}_2=\text{CH}\dot{\text{C}}\text{CCCH}_3$)

MAOO_n Criegee biradical ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_2)_n \dot{\text{C}}\text{HO}\dot{\text{D}}$)

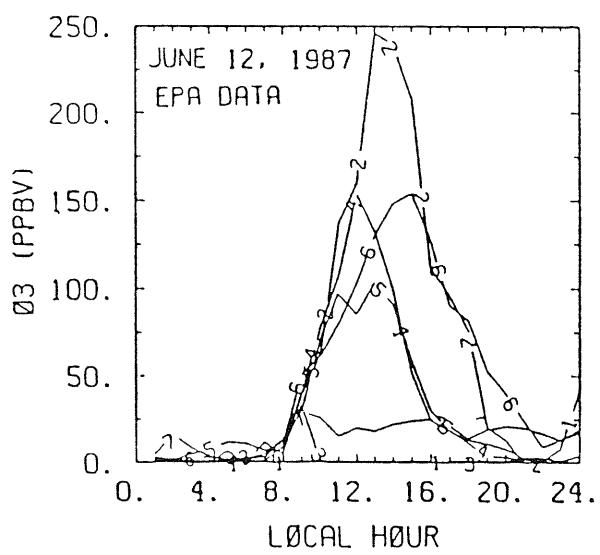
MCR IG Criegee biradical ($\text{CH}_2\text{CO}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{O}$)

表2 箱型模式中之光解反應式

Reaction	Rate (cm ³ S ⁻¹)	Code
O ₃ + hν → O (¹ D) + O ₂	j ₁ = 2.98 × 10 ⁻⁵	RO ₃
NO ₂ + hν → NO + O	j ₂ = 9.32 × 10 ⁻³	RNO ₂
H ₂ O ₂ + hν → 2 OH	j ₃ = 1.07 × 10 ⁻⁵	RH ₂ O ₂
HNO ₃ + hν → OH + NO ₂	j ₄ = 8.4 × 10 ⁻⁷	RHNO ₃
CH ₂ O + hν → O ₂ 2HO ₂ + CO	j _{5a} = 2.98 × 10 ⁻⁵	RHO
CH ₂ O + hν → H ₂ + CO	j _{5b} = 5.56 × 10 ⁻⁵	RH ₂
NO ₃ + hν → NO ₂ + O	j ₆ = 7.32 × 10 ⁻²	RNO ₃
N ₂ O ₅ + hν → NO ₂ + NO ₃	j ₇ = 3.35 × 10 ⁻⁵	RN ₂ O ₅
HNO ₂ + hν → OH + NO	j ₈ = 1.86 × 10 ⁻³	RHNO ₂
HO ₂ NO ₂ + hν → HO ₂ + NO ₂	j ₉ = 8.0 × 10 ⁻⁶	RPOX
CH ₃ CHO + hν → CH ₃ O ₂ + HO ₂ + CO	j ₁₀ = 3.7 × 10 ⁻⁶	RCH ₃ CH
CH ₃ OOH + hν → CH ₂ O + OH + HO ₂	j ₁₁ = 0.7 × j ₃	RCOH
RCHO + hν → C ₂ H ₅ O ₂ + CO + HO ₂	j ₁₂ = j ₁₀	RALD
MEK + hν → CH ₃ CO ₃ + C ₂ H ₅ O ₂	j ₁₃ = j _{5a}	RMEK
HAC + hν → O ₂ CH ₂ O + 2HO ₂	j ₁₄ = j ₁₀	RHAC
MGLY + hν → CH ₃ COO ₂ + HO ₂ + CO	j ₁₅ = 0.0019 × j ₂	RMXG
CHOCHO + hν → CH ₂ O + CO	j ₁₆ = 0.008 × j ₂	RGLY
PCHO + hν → RPCHO ₂ + HO ₂	j ₁₇ = 10 × j ₁₀	RPCHO
PCHO + hν → CH ₃ CHO + MVK	j ₁₈ = j ₁₀	R ₂ PCHO
ALD ₄ + hν → MPOX + HO ₂ + CO	j ₁₉ = j ₁₀	RALD ₄



(a)



(b)

圖 4 1987 年 6 月 12 日 (a) EPB (b) EPA O₃ 日變圖

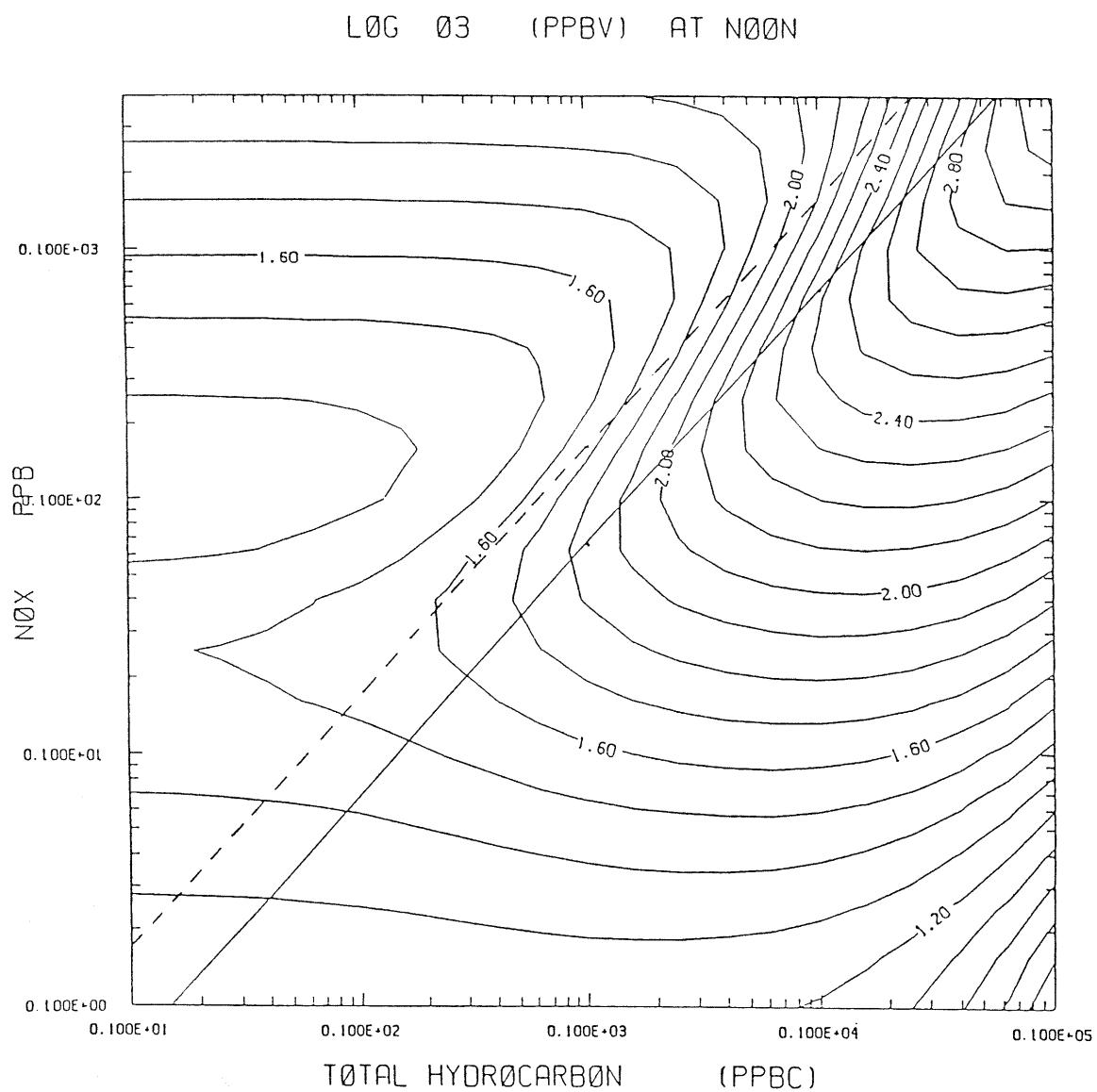
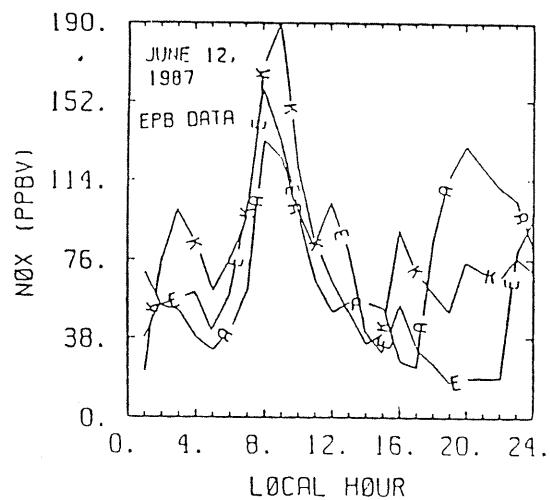
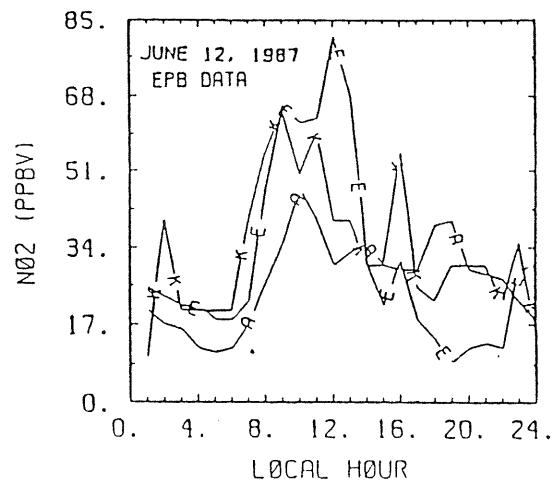


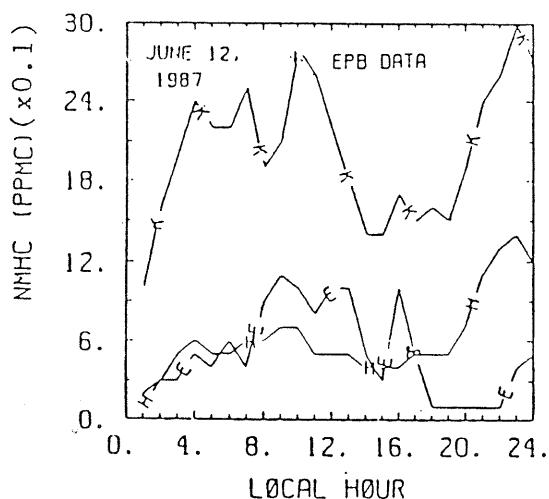
圖 5 箱型模式所估算 1987 年 6 月 12 日，經光化反應，中午 12 時所可能出現之臭氧值（說明請參考第 3.1.節）實線為 $\text{NMHC} (\text{ppbc}) / \text{NOx} (\text{ppbv}) = 15$ ，虛線為 5.45。



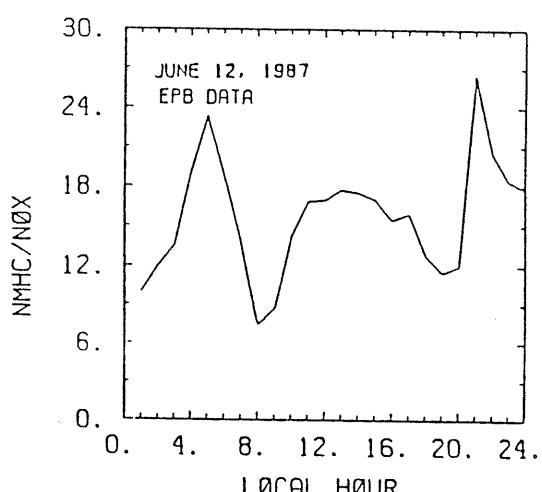
(a)



(b)



(c)



(d)

圖 6 1987年6月12日EPB(a)NO_x (b)NO₂ (c)NMHC
(d)NMHC/NO_x日變化圖

表 3 使用於箱型模式與 1 維光化模式之 NMHC 成份 (ADMP. 1987)

Composition	Ethane	Propane	Butane	Ethylen	Propene	Toluene	Formaldehyde	Acetaldehyde
% in mol.	15.23	5.97	33.92	11.43	5.46	19.03	5.97	2.99
% in carbon	8.27	4.86	36.82	6.21	5.45	36.15	1.62	1.62

表 4 臺灣地區移動排放源排放空氣污染物總量估計 (75 年度)

地區 車種	污 染 物 數 量 (輛)			HC (噸)	NOx (噸)
	機 器	二 四 行 行 計	程 程 程 計		
合 北 地 區	761,068 236,466 997,534			44,880 1,322 46,202	245 676 921
小 汽 車	497,385			23,732	14,314
小 計	1,494,919			69,934	15,235

值接近實測值。

採用圖 5，可用於污染控制之決策參考。分析圖 6 內 EPB 當日所測台北市逐時平均 NO_x 與 NMHC，可得出圖 6(a) NMHC (ppbc) / NO_x (ppbv) 之日變化。大致而言，空氣中 NMHC / NO_x 比值約在 7 ~ 27 之間，平均值為 14。另外再分析表 4 內大台北地區 75 年內，車輛排放之 NO_x 與 HC 數量，亦約可估計瞬間排放之 NMHC (ppbc) / NO_x (ppbv) 為 15。以上分析顯示台北市區內，由於二行程機車數量驚人，所排放之未完全燃燒碳氫化合物佔所有車輛排放之 64%，因此空氣中 NMHC / NO_x 平均約為 14 ~ 15。若採用 NMHC / NO_x = 15，繪一實直線於圖 5 內，明顯地可看出若全市 NMHC 與 NO_x 排放量降低，最高值臭氧約呈非線性減少。譬如若清晨 (NO_x, NMHC) 為 (67 ppbv, 1 ppmc)，中午臭氧可達 234 ppb。若清晨 (NO_x, NMHC) 為 (33.3 ppbv, 0.5 ppmc)，中午為 154 ppb。而若清晨 (NO_x, NMHC) 為 (6.7 ppbc, 0.1 ppm)，中午 O₃ 為 67.6 ppb。

當然台北市內不可能驟然減少大量車輛，但設若空氣中 NMHC/NO_x 之比值能改變呢？分析表 4 內，汽車所排之 NMHC (ppbc) / NO_x (ppbv) 比值約為 5.45，以此繪一虛直線於圖 5 內，明顯地若清晨 NMHC 為 1 ppm，此時 NO_x 增為 184 ppb，但中午最高值臭氧僅可達 120 ppbv。可見台北市內應儘快減少機車，尤其是二行程機車數量。為何此時 NMHC 不變，NO_x 增加，但反而中午高臭氧值反降低呢？此即為 Lin et al. (1988) 所討論之臭氧生成過程中之非線性關係。因為前節(4)、(5)與(6)三反應式中，OH、HO₂ 與 NO_x 經化學反應減少之效率與 NO_x、NMHC 當時濃度成正比。因此當 NO_x 因 NMHC/NO_x 之比值由 15 降為 5.45 時，NO_x 與 OH 被消耗之效率增強；同時反應(7)破壞 NO_x 之效率加強，因此反造成臭氧累積效率減弱。

(二)一維光化模式

箱型模式的優點為可採用複雜之化學反應，以與煙霧室實驗相驗證，但缺點為無法提供垂直與水平方向之特徵。本文修改Trainer et al. (1988) 所發展之一維光化模式，使之考慮表 2 中化學反應，尤其是加入甲苯 (Toluene) 的相關反應，以模擬城市中 NMHC (表 3) 光化過程。同時採用 Blackadar PBL 模式 (Blackadar, 1979 : Zhang and Anthes, 1982) ，依據 76 年 6 月 11 日 20 時板橋探空資料，模擬邊界層內垂直向上氣象資料日變化特徵。譬如溫度 (圖 7(a))，垂直向渦流擴散係數 (圖 7(b))，與混合層高度 (圖 7(c))。再解長生命期化學物質之一維 (垂直向) 連續方程式：

式中： C (cm^{-3}) 為化學物質濃度； ρ (cm^{-3}) 空氣密度； Kz ($\text{cm}^2 \text{S}^{-1}$) 垂直渦流擴散係數； P 與 LC ($\text{cm}^{-3} \text{S}^{-1}$) 分別是化學反應生成與消滅項。同時尚解短生命期化學物質之化學平衡方程式 ($P = LC$)；以分析 O_3 , NOx , NMHC , PAN 等垂直分佈日變化

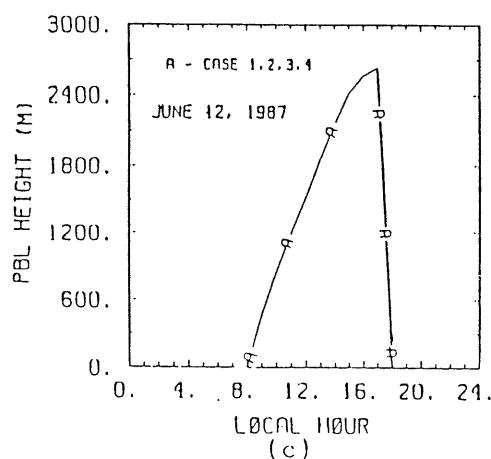
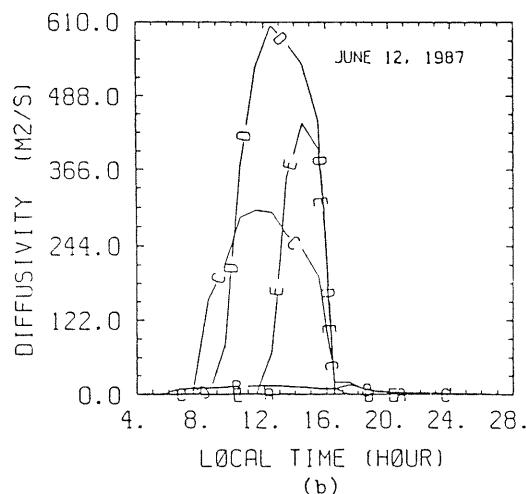
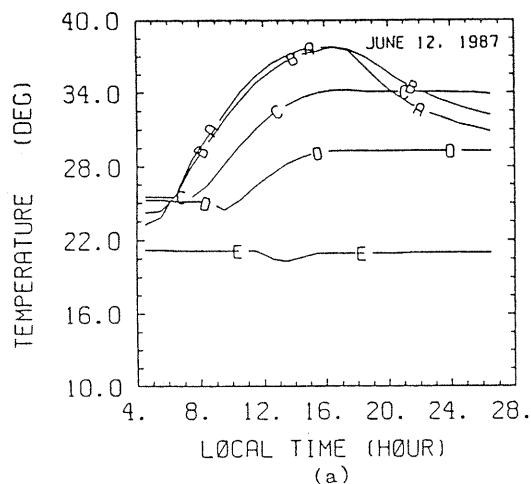


圖 7 1987 年 6 月 12 日 (a) 氣溫 (b) 擴散係數 (c) 行星邊界層高度 日變化圖

特徵。此時在觀念上仍與箱型模式接近，即是此封閉之空氣柱（地面至6公里高），並無水平變化特性，但允許垂直方向經亂流造成之混合過程。且同時依據圖6內NO_x、NMHC之日變化特性，改變在面上車輛污染物排放量隨時間之變化。圖7內各物理項之日變化特徵大致合理，但PBL高度與K_z值並無任何實測資料可相比較，因此本文數值模擬仍僅在定性分析了解與提供定量參考。

圖8為O₃、NO_x、NMHC與PAN在不同高度處隨時間之變化情形，明顯地NO_x與NMHC隨高度增加而減少，在近地面處之日變化特徵大致與觀測接近（圖6），但數值偏高，顯然是因為未考慮水平傳送稀釋作用之故（Liu et al., 1988），否則高臭氧應出現在12~14時之間。比較重要的是，臭氧隨高度增加而增加，可見垂直向上亂流傳送之效應明顯。此外16時後混合層降低，因此近地面臭氧與高層空氣不再混合，所以臭氧值迅速減少。臭氧在14時後即大於200 ppb，與景美觀測值接近（圖4(a)）。PAN之日變化和高度變化特性與臭氧接近，高值約在12 ppb附近，此物質較O₃更易造成人體不適。本文由數值模擬觀點，強調臭氧生成時，必伴隨PAN之生成。

垂直向的分析，強調光化生成的臭氧，乃是由地面向上增加，原因有二：光化時間充裕與垂直混合。而入夜後，混合層下降，近地面臭氧減少，但高層臭氧仍相當高，且隨盛行風傳送。台北北方，東方與南方多為山區，夏季盛行西南方，且日夜變化之區域性環流顯著（蔡，1987），因此山區臭氧量的測量，以及其對森林、植物的影響，或與下風帶酸雨的相關等，顯然均為未來非常值得投入的研究題目。

(三) 討論

Liu et al. (1988) 更延伸以上研究方向，發展出近似三維光化模式，以分析台北盆地內海陸風環流對水平方向臭氧分佈之影響，此將在下節內簡略說明。

基本上本節中討論，主要強調單尖峰型臭氧為經NO_x、NMHC光化反應生成，且可採用數值模擬研究。本文中已發展箱型與一維光化模式。但由於國內實測資料貧乏，譬如無NMHC成份資料，無紫外射線輻射資料，無污染物排放日變化調查資料，無光化煙霧室實驗數據，無混合層高度資料等。因此所發展之數值模式，僅可說是在許多假設下，所作之假想分析，並無法與實際資料相驗證。但已提供相當定性特徵了解。

四、區域性環流影響

夏季單尖峰型臭氧發生時，大台北盆地內氣象環境為何呢？圖9為1986、1987夏季（6、7、8月），當單尖峰型臭氧發生時，雲量、全天空太陽輻射量、風向、與風速等之出現機率日變化圖。基本上，雲量在午後趨向於出現80~100%雲，午前則0~100%雲量均有可能出現。明顯地，雲量早、晚變化大，顯示區域性環流日變化特性之重要。此外，全天空太陽輻射通量與是否發生光化反應，相關性高。圖9(b)顯示8時以後至14時間，出現低輻射量的概率低，因此雲層在中午前雖可能出現於台北盆地（圖9(a)），但散射太陽輻射

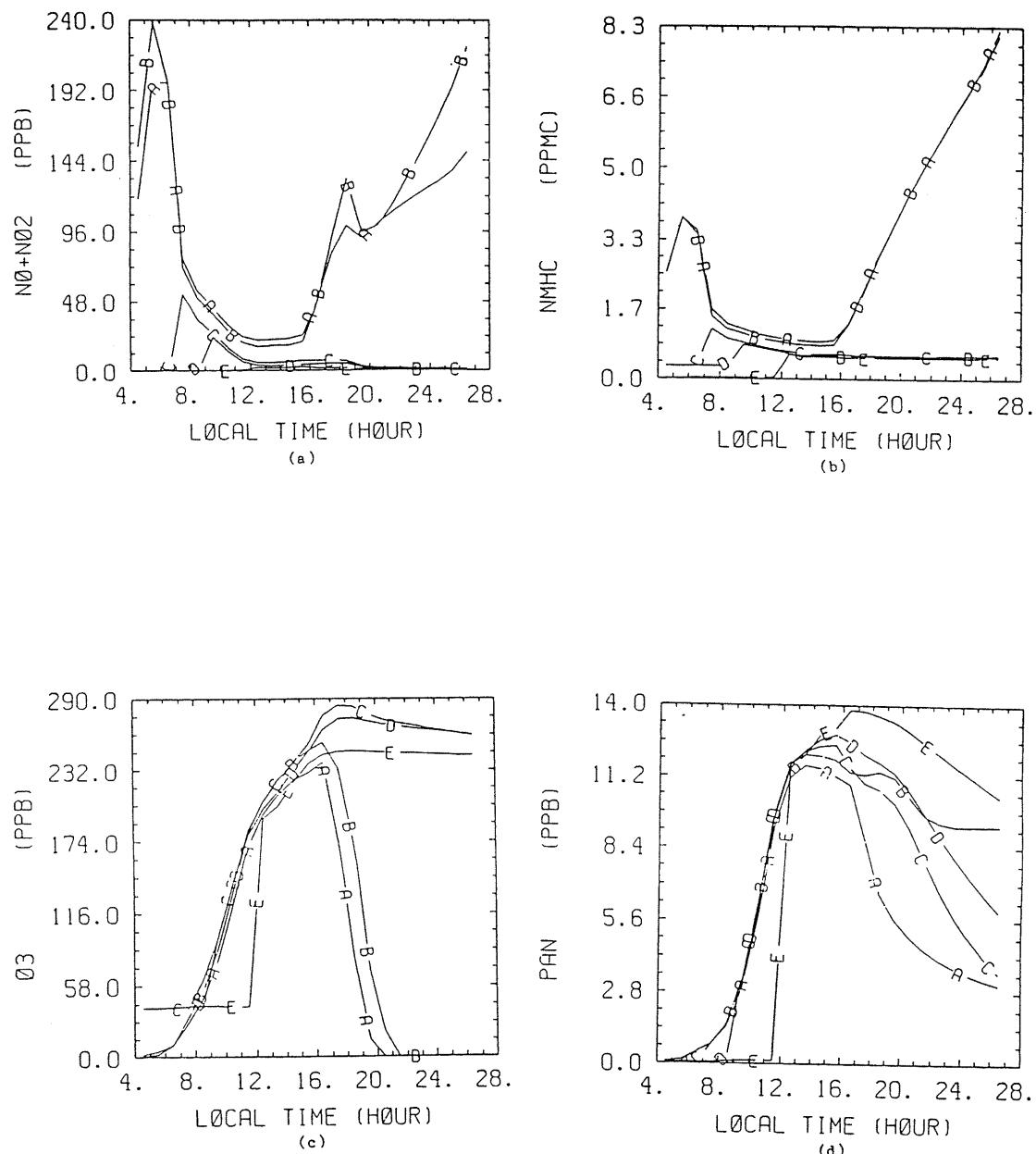


圖 8 1-D 光化模式所模擬 1987 年 6 月 12 日，(a) NO_x (b) NMHC (c) O₃ 與 (d) PAN 之時間與垂直變化圖。圖中 A - 5 公尺，B - 45 公尺，C - 460 公尺，D - 1060 公尺，E - 2060 公尺。

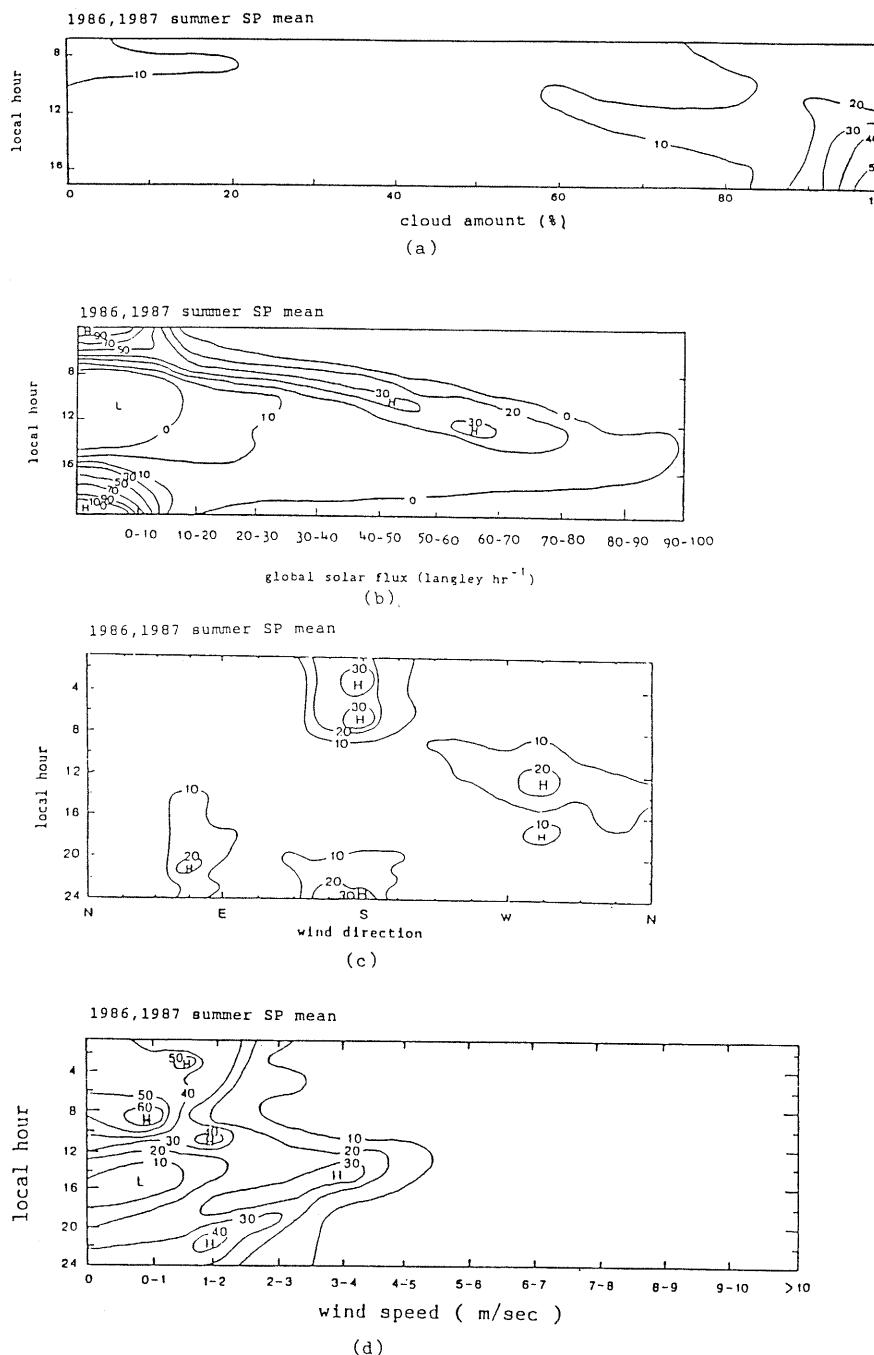


圖 9 1986 年、1987 年夏季 (6、7 與 8 月) SP 日平均
(a) 雲量出現頻率 (%) (b) 全天空太陽輻射通量出現頻率 (%)
(c) 風向 (d) 風速日變化圖

通量仍相當重要，所以光化反應機制應具相當活躍性。

風速、風向分析（圖9(c)、(d)）顯示清晨8時以前盛行南風，8時後逐漸轉變為西北西風，20時後則可能出現東北東風，午夜時則南風出現概率大。分析台北盆地地形（圖一），可查知午夜與清晨南風應是山風與陸風盛行。8時後太陽輻射加強（圖9(b)），地面受熱，海風可能沿淡水河谷吹入台北盆地，因此盛行西北西風。夜晚後則空氣迴流，可能由台北東方山區沈降造成東風。深夜時則陸地輻射冷卻迅速，因此南風形成。當然一日內風向不斷改變，風速顯然不能太大。圖9(d)顯示出現風速在 5 ms^{-1} 以內，最重要的是清晨7時至10時間，低風速（小於 1 ms^{-1} ）出現概率高。此現象與陸、海風向轉變有關，當然也即指出早上交通尖峰時間，空氣滯留，因此NO_x，NMHC充份進行光化反應，而致臭氧不斷累積，高值出現在12時～14時（圖4(a)、(b)）。12時後西北西風之風速加強，因此臭氧無法持續累積，所以高值最晚出現在14時，而不若前節數值模擬所得之臭氧高值可持續到16時。

以上分析顯示海、陸風區域性環流，在台北盆地內，與單尖峰型臭氧發生，有相當大之密切關係。尤其是8～10時之間，因風向轉變，所以空氣滯留，而予臭氧光化生成機制充份進行。那麼其所造成之水平面上臭氧分佈影響為何呢？依據Liu et al. (1988) 分析與數值模擬，10時以後之西北西風，有利於污染物（NO_x，NMHC）吹向台北南方，因此景美測站所測得臭氧，經常較其他測站為高（圖4(a)），且高值可持續到14時後才逐漸減少。此外，EPA之板橋站亦測得高臭氧值，但高臭氧持續時間短。

海陸風之環流中，比較與區域內污染有關的，就是白日內海風伴隨之逆溫層相當低（1000公尺以內），因此易形成雲層（圖9(a)），且污染物向上擴散不易。

當然另一個值得探討的，就是綜觀天氣為何？為什麼海、陸風之區域性環流竟扮演如此重要之角色？明顯地，此時可能高氣壓在台灣附近，近地面盛行風速弱，所以區域性環流較綜觀尺度環流為重要。

以1987年6月12日為例。從綜觀天氣上分析，發現鋒面在10日過境台灣，台灣地面在沿海高壓之籠罩下，由於大陸低壓系統的發展，高壓很快的東移。而停滯在巴士海峽之低壓亦有成長之趨勢。隨著高壓之東移及地面低壓系統之成長，另一鋒面系統在華南生成。由12日之天氣圖（圖10）上分析，在近地面，台灣正位於舊鋒面遠去，新鋒面將至之狀況，內蒙古高壓和日本海高壓皆有南移傾向。有高空850mb以上，台灣漸受變性高壓邊緣籠罩，位於暖平流區。台灣在華南低壓與呂宋島低壓近似停滯下，受變性大陸氣團之影響，天氣炎熱。

分析12日當天台灣北部近地面溫度場和氣流場（圖11），可看出在清晨5時（圖11(a)）溫度最高22°C，而風向主要是由內陸吹往沿海，一般而言為山風形態，風速稍強。而自8時（圖11(b)）開始，由於地面受熱，溫度提升至28°C，風向轉變為由海上吹往內地之海風為主。但在這轉換期間，風速大致上皆很小，關於這一點可從表上看出。從11時開始至15時（圖11(c)～11(e)），由於太陽之加熱作用溫度提升至36°C，地面風場完全以海風為主，風速強。台北盆地內熱島現象非常明顯。至晚上8時，由於地面冷卻作用，又恢復以陸風為主。因此

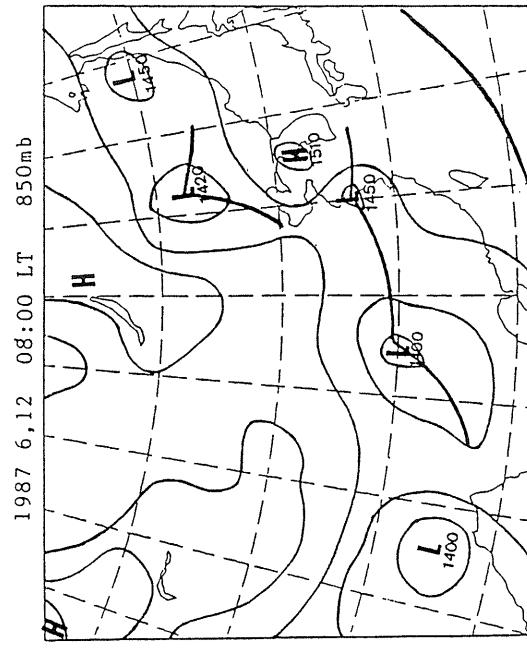
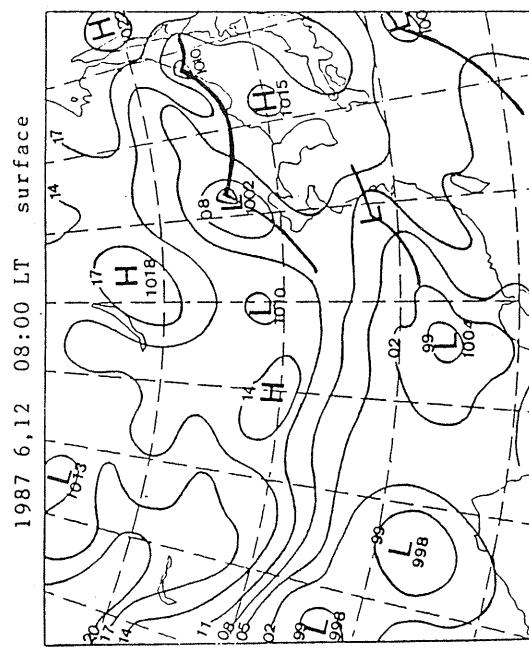
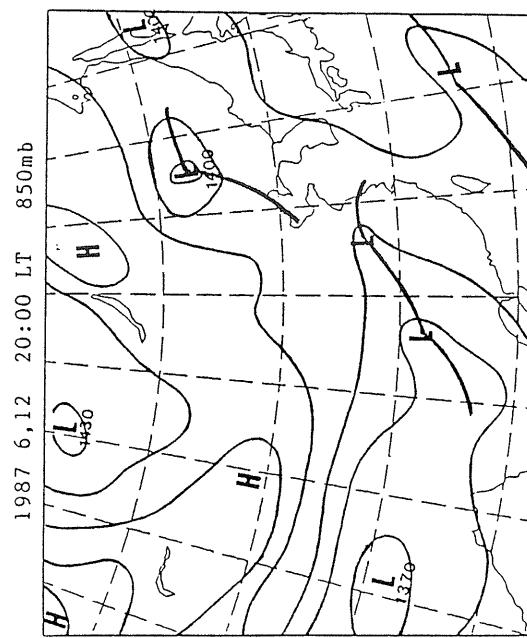
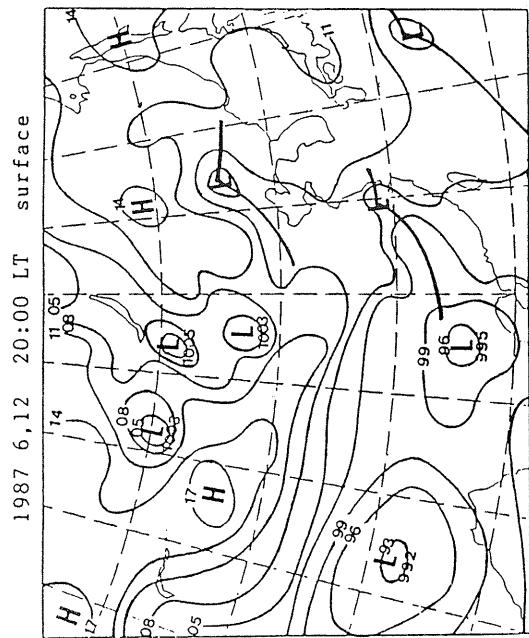


圖10 76年6月12日8時及20時地面及850mb之天氣圖

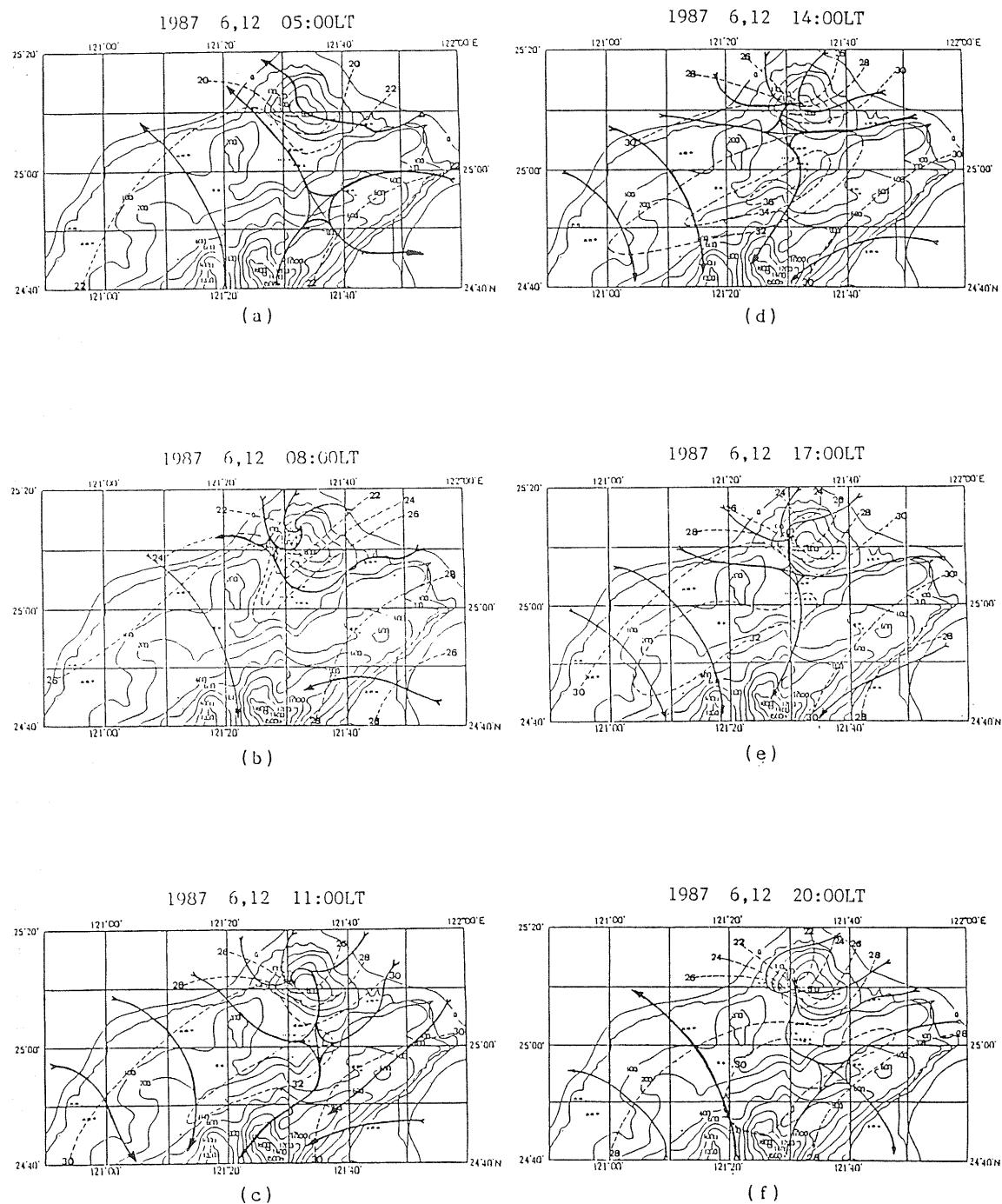


圖11 76年6月12日自5時起至20時止，每三小時氣流場
(—)與溫度場(---)之合成圖

一天內之環流系統就是循著海陸風與山谷風之作用循迴。

同時可注意到一天之內，鞍場或南或北在盆地內移動，但在 8 時至 14 時（圖 11(b)～11(d)）這段時間裡，該場漸與溫度場中心相配合。尤以 11 時（圖 11(c)）為著。由於場內中心風速微弱，加上溫度的升高（ 32°C ），因此在該區內光化反應強烈，臭氧生成機制升高，藉風場作用，有利於吹向台北盆地之南方。此可由圖 4 內 O_3 高值出現在 12～16 時，且景美、板橋具最高值（200 ppb 以上）為佐證。

五、結論與討論

本文延續柳與劉（1988），Liu et al. (1988) 研究方向，分析台北市環保局（EPB）與行政院環保署（EPA）在台北盆地 6 月份夏季之空氣品質測量資料。基本上，臭氧、NO, NO₂, NO_x, 與 NMHC 等在單尖峰型（single peak, SP）之日變化特徵，合乎光化 NO_x, NMHC 生成 O_3 之特性（Whitten, 1983）。本文並發展箱型模式模擬 1 日內最大臭氧值出現情形，且用以討論臭氧污染控制之策略。而一維光化模式的發展，則用以分析垂直向渦流擴散之重要，並了解垂直向 O_3 , NO_x 等之日變化特性。明顯地，台北盆地在夏季光化作用充份，臭氧值在午後可達高值。未來吾人當詳細測量空氣中 NMHC 之成份，以作更詳實之模擬研究。

本文另外分析盆地內氣象環境，由統計分析與個案研究，均可注意到盆地內區域性環流與臭氧日變化與水平變化有極大相關。整理 75 年與 76 年夏季 1 日內 O_3 最高值大於 100 ppb 的個案，乃得到表 5。首先由降水量來看，一般而言，在下午 2 點以前降水量皆為零，午後降雨多與夏季午後雷陣雨有關。在輻射量方面，自 8 時開始輻射量激增，給予光化反應之能量機制。風向方面，由表中看出，在清晨時為南偏東或南風為主。從 8 時開始，風向開始轉變，至 11 時，幾是以北偏西風為主，而後再轉為南偏東風，關於這點和我們前面所討論的個案中所提之海陸風和山谷風效應有關。在穩定度方面，清晨和晚上由於地表輻射冷卻，產生逆溫，因此幾乎都處於穩定狀態，而自 8 時到下午 5 時由於地表受熱，幾乎都處於不穩定狀態，另外在風速方面，8 時至 10 時這段時間內，顯然的由於風向轉換，所以風速幾乎都很小，平均風速大約在 1 m/sec 以下，配合高溫及高輻射量，給予臭氧生成之機會。關於此點如前所言，不加詳述。而雲量方面，與輻射量對照普遍而言並沒有產生相當大的關係，即使高雲量，亦會有高輻射量。綜觀天氣之分析，顯示台灣附近均有鋒面停滯，高空高壓籠罩，或熱帶低壓生成等現象，且台灣正處高、低壓邊緣，因此天氣炎熱、乾燥、盛行風不強，促成光化反應之充份進行。

致謝

本文作者感謝行政院環保署，台北市環保局與中央氣象局提供資料。同時感謝美國NOAA/EPL, Aeronomy Lab在1988年6、7月提供研究機會，完成本文數值模擬部份。本文是在環保署研究計劃EPA-78-002-10-069支持下完成。作者並感謝張福龍先生完成本文表一、表二之繪寫。

參考文獻

1. 柳中明、劉紹臣、沈世宏、王永壯、方淑慧、蔡鴻德，1989：大臺北都會地區冬夏季臭氧特性研究。行政院環境保護署研究計畫，編號：EPA-78-002-10-069 66 pp期中報告。
2. 柳中明、劉紹臣，1988：台北市臭氧污染研究。環境保護與生態保育研討會。1988, 4, 22～23。
3. 蔡清彥，1987：台灣北部地區局部環流之研究。大氣科學，15, 179-1980。
4. ADMP, 1987 : Development and implementation of chemical mechanisms for the regional acid deposition model (RADM). US EPA report DW49930144-01-4.
5. Atkinson, R., A.C. Lloyd., and L. Winges, 1982 : An updated chemical mechanism for hydrocarbon/NO_x/SO₂ photoxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models. Atmos. Environ., 16, 1341-1355.
6. Blackadar, A., K., 1979 : High resolution models of the planetary boundary layer. Advances in Environmental Science and Engineering, vol. 1. editd by T. Praffin and E. Ziegler. 50～85. Gordon and Breach, New York.
7. Costanza, V. and T.H. Seinfeld, 1982 : Optimal Emission Control Strategies for photochemical smog. Environ. Sci., Technol., 16, 98-102.
8. Dimitrakos, B., and T. Dodge, 1983 : Proceedings of the Empirical Kinetic Modeling Approach (EKMA). Validation Workshop. EPA Report No. EPA-60019-83-014.
9. Dodge, M. C., 1977 : Combined use of modeling Techniques and smog chamber data to derive ozone precursor relationship. Proceedings of

- the International Conference on photochemical oxidant pollution and Its control, vol II, Dimitrads, Ed., EPA-600013-77-001 b, 881-889.
10. Gery, M.W., G.Z. Whitten, J.P. Killus, 1988 : Development and Testing of the CBM- IV for urban and regional modeling, US EPA report.
 11. Goldsmith, J. R., and L. T. Friberg, 1982 : Effects of air pollution on Human Health, in Air Pollution, vol. II, Edited by A.C. Stern, Academic Press. NY.
 12. Heek, W.W., O.C. Taylor, R. Adams, G. Bingham, J. Miller, E. Prestom, and L. Weinstein, 1982 : Assessment of corp loss from ozone. J. Air Pollut. Control Assoc., 32, 353 ~ 361.
 13. Hileman, B., 1984 : Forest decline from air pollution. Environ. Sci. Technol., 18, 8a ~ 10a.
 14. C. M., and S.C. Liu, 1988 : A study of Taipei ozone problem. 2nd Inter. ASAAQ meeting. Tokyo, Japan.
 15. Liu, C.M., S.C. Liu, and S.H. Shan, 1988 : A study of Taipei ozone porblem. (Submitted to Atmos. Envir.)
 16. Lin, X., M. Trainer, and S.C. Liu, 1988 : On the nonlinearity of the tropospheric ozone production. (Submitted to J. Geophys. Res.)
 17. Perkins. H. C., 1980 : Air pollution.
 18. Seinfeld, J.H., 1986 : Atmospheric chemistry and physics of air pollution. John wiley & Sons Inc., 738 pp.
 19. Stockwell, W.R., 1986 : A homogeneous gas phase mechanism for use in a regional acid deposition model. Atmos. Environ., 20, 1615-1632.
 20. Trainer, M., E.Y. Hsie, S.A. McKeen, R. Tallamraju, D.D. Parrish, F.C. Fenselund, and S.C. Liu, 1987 : Impact of natural hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site. J.G.R., 92, 11879-11894.
 21. Whitten, G.Z., 1983 : The chemistry of smog formation : a review of current knowledge. Environ. Inter., 9, 447-463.
 22. Zhang, D., and R.A. Anthes, 1982 : A high-resolution model of the planetary boundary layer-sensitivity test and comparisons with SESAME -79 data. J. Appl. Meteoro, 21, 1594-1609.