

# 一維垂直光化模式之研究與應用

柳 中 明

台灣大學大氣科學系

(中華民國八十一年三月二十日收稿；中華民國八十一年四月二十七日定稿)

## 摘 要

本文延續柳與盧(1991)的研究，應用一維垂直光化模式，模擬台北市下風處臭氧垂直分佈狀況，以了解垂直擴散對化學物質時空分佈的影響。模式中主要包括PBL(行星邊界層)模式與化學模式，PBL模式利用前日晚間8時板橋探空的資料，以預估未來24小時，垂直方向上熱量、動量、水汽量等因為近地面受熱，輻射冷卻，與垂直紊流擴散運動等，而致改變的狀況。PBL模式中所得之物理項(包括溫度場與垂直擴散係數)，則輸入化學模式中，以模擬在近地面輸入汽車排放廢氣的情況下，各化學物質隨時間與高度的變化情形。一維模式不考慮水平傳送與垂直風，所以化學物質的濃度改變，除因化學反應外，主要受垂直紊流擾動而改變。

本研究以民國76年6月12日之個案為例，化學模式初始時間為清晨4時，且不考慮水平傳送，所以與箱型模式相似，主要採用午時資料與觀測值相比較。大略上，午時 $O_3$ 為190ppb，與當日景美200ppb和板橋250ppb接近。同時2.5km以下， $O_3$ 均勻維持在170~200ppb，此與79年春季飛航觀測所得之 $O_3$ 垂直分佈，在地面至2Km間均勻維持50~100ppb之現象接近；但模擬值非常高，乃因為未考慮水平傳送之故。另外，模擬發現日落後50公尺~3Km間聚集高濃度臭氧，很可能在第二日日出後下降地面，加速近地面臭氧累積。至於午時近地面PAN、 $HNO_3$ 等，均達一般城市區污染濃度(PAN~9.6ppb， $HNO_3$ ~12ppb)。而光化反應中之游離基OH、 $HO_2$ 與 $RO_2$ 等，濃度較低(OH~0.45PPT， $HO_2$ ~80PPT， $RO_2$ ~583PPT，午時2Km濃度最高處)顯示反應快速激烈，且生命期短。OH、 $HO_2$ 在日落後就完全消失，而 $RO_2$ 則仍聚集在50公尺以上，此對第二日的臭氧光化反應有正面加強作用。

大略而言，本研究結果指出垂直紊流擾動對垂直面上臭氧，OH等之分佈影響，非常重要，未來吾人將進一步修改模式，以分析水平風傳送之影響效應。

關鍵詞：臭氧光化污染、數值模擬。

## 一、引 言

都市內近地面臭氧主要起因於汽機車所排放之碳氫化合物與氮氧化物，經充分之光化反應所生成。配合適當之氣象環境，高臭氧值均出現於午後，並可能危害人體健康與植物生長。有關光化反應的基本理論，以及箱型光化模式的數值基礎，化學反應式以及驗證、應用等，柳與盧(1991)均已詳細說

明。由於箱型模式主要反映化學物質對臭氧生成的影響，並無法反映氣象環境的影響角色，因此討論臭氧問題的模式尚有軌跡模式，與網格模式。軌跡模式主要假設空氣泡順氣流而行，途中輸入汽機車廢氣排放物，並進行光化反應；因此可用以分析污染來源(Ghim and Seinfeld, 1988)。網格模式則可區分為一維(垂直方向)(Trainer et al., 1987)與三維(三度空間)(Chang et al., 1987)，明顯地三維模式較為複

雜。美國EPA對城市污染問題，則採用UAM (Urban Airshed Model)模式(Reynolds, 1977)，以研究污染控制的成效。而對鄉村與廣泛地區的污染問題，則採用較大尺度的模式(Liu et al., 1987)。基本上，如何獲得確實的氣象環境逐時變化資料，為三維模式的主要瓶頸。譬如台北地區，觀測資料非常缺乏，而地形又複雜，因此即若是複雜的三維光化模式，亦是無用武之地(Seinfeld, 1988)。

張與翁(1989)採用軌跡模式分析北部地區臭氧污染問題，指出中壢地區的廢氣傳送可造成台北景美地區的高臭氧，同時亦指出郊區臭氧值較市區為高。不過，此模式無法說明垂直柱上臭氧分佈情形，以及同時分析臭氧的水平分佈狀況。陳與劉(1991)則採用美國UAM模式，進行台北與高雄地區空氣污染分析，問題是由於缺乏密集的觀測資料，其氣象資料處理並不嚴謹，不過其有關污染物排放資料的收集與整理，則為近年來相關研究中最完整者。

本研究延續柳與盧(1991)的成果，希望應用一維的光化模式(Trainer et al., 1987)，以了解垂直方向上紊流擴散的效應，並研究臭氧的垂直分佈情形。基本的構想為垂直方向上，物質乃經擾動擴散而傳送，所以垂直分佈應具均勻混合特徵，且受混合層高度的日夜變化影響。未來，吾人將設法改進此模式，以加入水平風場的傳送影響。

## 二、一維模式說明

在一維模式內(Trainer et al., 1987)，將物質的連續方程式(Eq. of continuity)，刪去水平風的梯度傳送項，乃得：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \rho \cdot K_z \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{c}{\rho} \right) \right] + P - L \cdot C \quad (1)$$

式中c為任一物質的濃度( $\#/cm^3$ )，一般主要對長生命期物質(生命尺度大於10分鐘)，進行(1)式的數值分析；而對短生命期物質則僅考慮化學反應過程中生成項 $P(cm^{-3}s^{-1})$ 與損失項 $L \cdot C(cm^{-3}s^{-1})$ 的平衡。因為對短生命物質而言，後二項的時間變化率至少大於擴散項1~2個尺度以上，因此即若是考慮逐時變化，其 $\Delta t$ 也遠小於長生命期所使用的，為節省時間，乃假設其在模式的 $\Delta t$ 時間內迅速達到平衡(柳與盧，1991)。(1)式右邊第1項為垂直方向擾

動所進行的物質擴散傳送項，式中 $\rho$ 為空氣密度， $K_z(cm^2s^{-1})$ 為垂直方向上物質的擴散係數。基本上，一維模式與箱型模式的相似處，為假設水平方向均勻混合；而在垂直方向上，箱型模式假設物質於混合層內均勻混合，一維模式則假設垂直方向的物質傳送以紊流傳遞為主；二者均不考慮垂直風的存在。

一維模式內主要分為PBL模式與化學模式等二部份，模式最高層設定在6KM，主要研究行星邊界層(PBL; Planetary boundary layer)內物質經紊流擾動傳送的情形。PBL模式乃依據Blackadar模式(Blackadar, 1979; Zhang and Anthes, 1982; Wyngaard and Brost, 1984), Anthes et al. (1987)已完整說明模式中的物理參數方程式與數值處理方法。基本上，PBL模式依據初始的垂直風場、溫度場與溼度場，估算近地面熱量，動量與水汽量等垂直方向上傳送通量的日夜變化情形，並據以預測垂直面上紊流所導致的風場、溫度場與溼度場逐時變化情形。其理論依據為一階的紊流封閉方程式，也即是K值理論。所以模式中先以能量平衡方程式，估算地表面溫度在大氣輻射熱，可感熱向上與向下傳送，以及潛熱等影響下維持平衡的逐時變化情形。再據以估算近地面大氣穩定狀態，以決定垂直擴散係數，以及邊界層高度，同時計算溫度、風與溼度等物理量。化學模式則進一步利用溫度場資料估算反應速率，並運用擴散係數數據(物質之 $K_z$ 值與熱量之 $K_z$ 值相同)，估算紊流場導致之物質垂直擴散情形。Trainer et al. (1987)已將此二模式結合情形，作詳細說明與分析，本文不贅重述。但是Trainer et al. 主要使用此模式於鄉村偏僻地區，本文則企圖運用此模式於城市地區。

模式在6Km以下細分為71層，其中80公尺以下的近地面層(surface layer),又細分為12層。詳細的PBL模式已完整說明於Zhang and Anthes (1982), Trainer et al. (1987)，本文不贅重述。

本文以民國76年6月12日為研究對象，並取6月11日晚上8時板橋探空剖面資料為初始資料，所得之第2日午時PBL層頂高度約為1400公尺，層頂之擴散係數約為 $384m^2s^{-1}$ 。

至於化學模式內所採用之光化反應式，基本上含72個化學反應式(附錄之表一)與15個光解反應(附錄之表二)(附錄，參考Lin et al., 1988; Trainer

et al., 1987; Killus and Whitten, 1982; Atkinson and Lloyd, 1984; Leone and Seinfeld, 1985; Lurmann et al., 1986; Grey et al., 1989)。並分析29個長生命期(大於10分鐘)化學物質與24個短生命期化學物質的演變。此處之化學反應式較柳與盧(1991)的箱型模式所採用之光化反應式為少, 主要因為本文對初始之NMHC組成, 採用表一之Lin et al. (1988)資料, 因此相當地簡化了許多如m-xylene的影響。不過, 仍較Trainer et al. (1987)所使用的鄉村模式為複雜。基本上, 本文為初步發展城市污染區之一維光化模式, 若光化反應過於複雜, 將影響計算速率, 未來吾人則可以繼續擴張光化反應部份, 使其包含柳與盧(1991)所建議之所有碳氫化合物影響。

另外, 在計算長生命期物質因為光化反應所造成的損失項之時, 吾人亦估算氣體在近地面的自然沈澱通量, 基本上此亦為損失反應, 乃以下式估算之:

$$F = VC \tag{2}$$

式中V為沈澱速率; 依下式計算

$$V = 1/(ra + rs) \tag{3}$$

式中rs為物質的近地面阻力係數, ra為動力阻力係數。依Wesely and Hicks(1977):

$$ra = [\ln(z/z_0) + 2.6 - \Phi_h]/ku \tag{4}$$

式中z0(=0.1m)為近地面粗糙度。ra值在白日約為20s cm<sup>-1</sup>, 至於rs值, 依Droppo (1985), Huebert and Robert (1985), 在白日時O<sub>3</sub>為2s cm<sup>-1</sup>, HNO為0.1s cm<sup>-1</sup>, 等等。

總結而言, 一維模式(圖1)分為PBL模式與化學模式, PBL模式需輸入前一日晚上8時之板橋探空站資料, 以預測因為近地面熱力平衡的改變, 所造成之紊流垂直傳送熱量、動量與水汽量後之溫度場、風場與溼度場逐時變化情形。此部份模式直接取自Blackader模式, 並詳述於Zhang and Anthes (1982), Trainer et al. (1987)等, 由於本文作者並未予以修改, 故在此不擬詳細討論。在獲得PBL模式

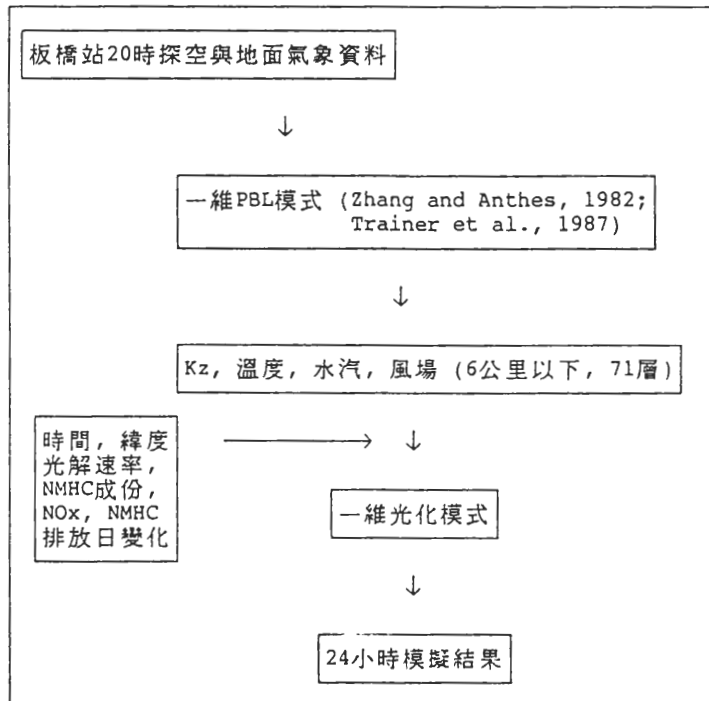


圖1 資料處理流程圖。

之Kz值與預測之垂直方向上各項物理場資料後，再輸入一維化學模式中。此模式主要解式(1)之連續方程式。化學反應部份詳述於附錄。時間積分乃採用Smolarkiewicz (1983)的方法， $\Delta t=30$ 分鐘。但對短生命期物質，則不考慮垂直擴散影響，僅計算其在 $\Delta t$ 時間內化學反應的平衡濃度。化學模式中亦允許隨時間改變之近地面污染物質輸入，主要成份為汽機車排放的氮氣化合物與非甲烷碳氫化合物(NMHC)，其中NMHC之組成乃依表一決定之，未

來待有台北市實際之NMHC組成資料時，將再予修改。本程式設定於每日4時(日出之前)起開始運算，以予化學物質在日出前充份平衡，再因日出後太陽輻射增強與廢氣排放增加，而進行充份化學反應與紊流傳送。正常化(normalized)之廢氣排放逐時變化情形，乃如圖2所示。至於排放之廢氣量本文內假設日總排放量，NOx為 $2.14 \times 10^{18} \#m^{-2}$ ，NMHC為 $3.23 \times 10^{19} \#m^{-2}$ ，此乃由全年的汽機車排放量的資料中所估算(環保署，1989)。

表一 一維光化模式初始NMHC組成(Lin et al., 1988)

| Composition | Ethane | Propane | Butane | Ethylene | 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     | 4.45    | 36.15   | 1.62         | 1.62         |

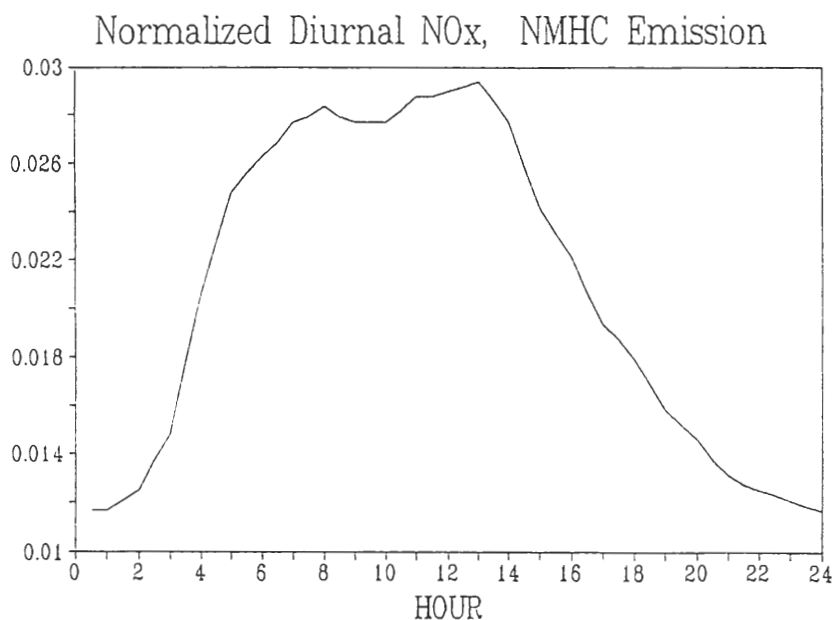


圖2 NOx與NMHC的日排放逐時變化圖(參考Wagner et al., 1986)，圖中濃度已以日總排放量正常化。

### 三、數值模擬

採用前節所描述的一維模式計算，基本上假設整個台北市為巨型空氣柱，頂層位於6公里高度，而水平面積則涵蓋了整個台北市。水平方向的氣流運動，假設不改變空氣品質的水平均勻分佈，所以垂直方向的紊流擾動為物質擴散的唯一機制。此外，底層則隨時輸入汽機車廢氣，光化反應加上垂直擴散，計算所得大致反應台北市下風處均勻的空氣品質垂直分佈特徵。

本節採用1987年6月12日的板橋探空，與台北市地面氣象資料，輸入一維模式。當日臭氧在13時左右達最高值，景美約在200ppb以上，板橋約為250ppb(圖3)。輸入的起始資料中，各項空氣品質均假設為低值，起始時間為清晨4時，所以由4時到日出(約5點45分)，模式中物質已經充份反應而達平衡穩定，變化最大的是在日出之後。起始資料中唯一值得提的是假設臭氧在垂直方向為均勻的40ppb分佈，此為航空測量資料所提供之資訊(周，1991)。

模式由早上4時起連續計算24小時，溫度(圖4a, 5a)最高值出現在近地面約為38°C，然後往高層減少

。地面最高溫度出現在16時，然後隨日落後迅速下降，大約在50公尺以上，保持固定值特徵。垂直擴散係數(圖4b, 5b)出現最高值在午時PBL頂層(約在2000公尺附近)，入夜後則空氣穩定，擴散係數趨近於0。PBL高度(圖5c)在17時達最高(約在2650公尺)，日落後迅速下降。基本上，不考慮水平傳送，近地面熱量的累積是持續的，所以日落後才會出現明顯變化，此與實際狀況不大一致。因此，模擬結果應與運用箱型模式時一樣(柳與盧，1991)，僅取午時資料為一日中臭氧污染最嚴重時期資料即可，否則大部份物質的累積最高值會出現在日落前，此將與實際狀況差距太大。

臭氧模擬結果(圖6a, 7a)顯示臭氧由日出後持續成長，午時由地面到2.5公里高度(超過PBL層頂1650公尺)，臭氧濃度均勻保持在170-200ppb附近。由2.5公里高度至2.6公里高度，臭氧迅速下降至環境的40ppb。此結果顯示在PBL層內，臭氧生成後能均勻混合，而垂直擴散的影響能將近地面邊界層臭氧往上传送超過PBL層頂。午時190ppb的濃度較當日景美與板橋站資料為低，但仍顯示台北高臭氧污染特性。若將午後資料亦考慮在內，則高值出現在日

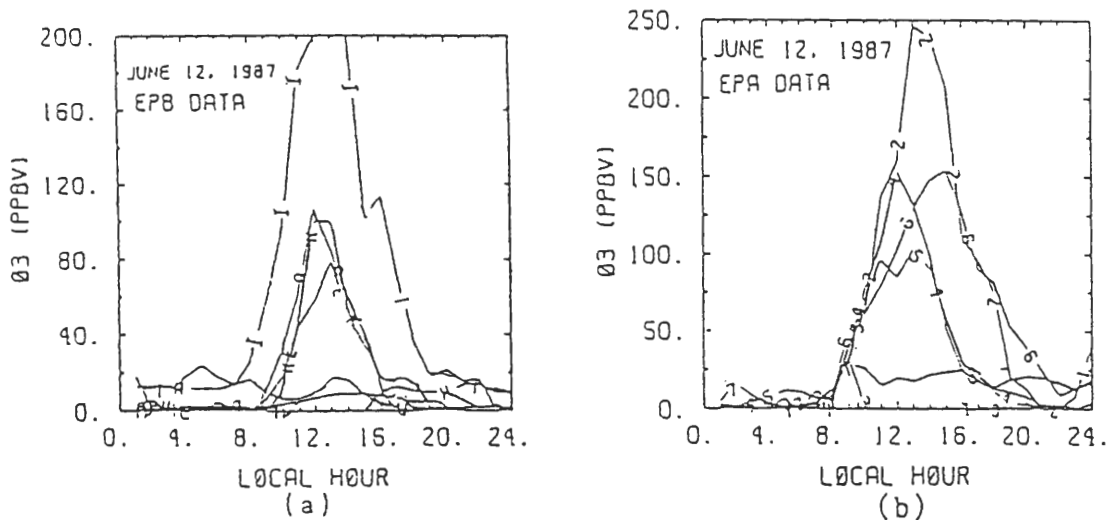


圖3 1987年6月12日台北各站臭氧觀測。[(a)圖為台北市環保局：A-城中站，E-南港站，H-北投站，V-中山北路站]，[(b)圖為環保署：1-南港站，2-板橋站，3-三重站，4-松山站，5-永和站，6-中壢站，7-基隆站]。

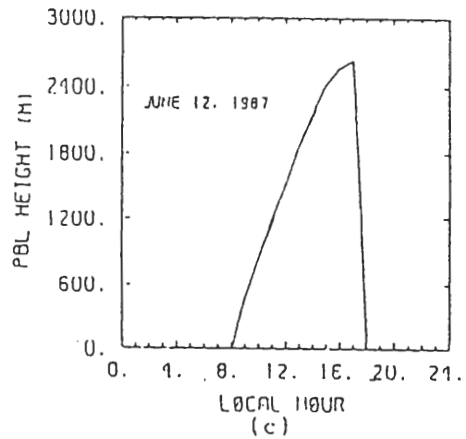
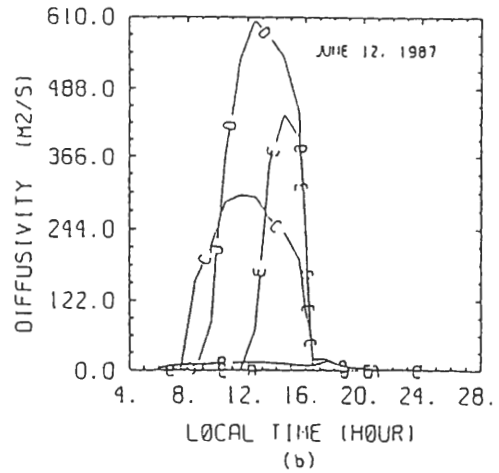
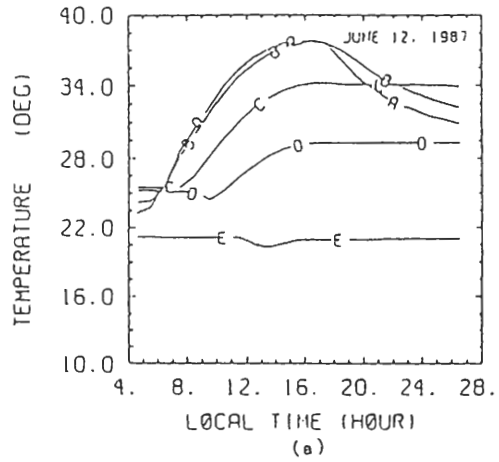
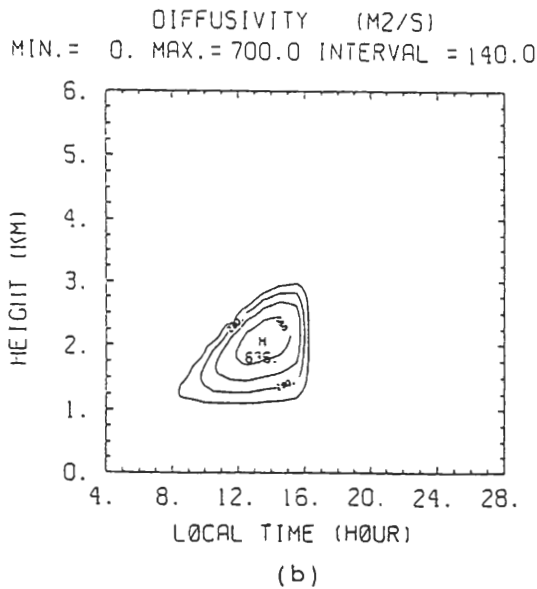
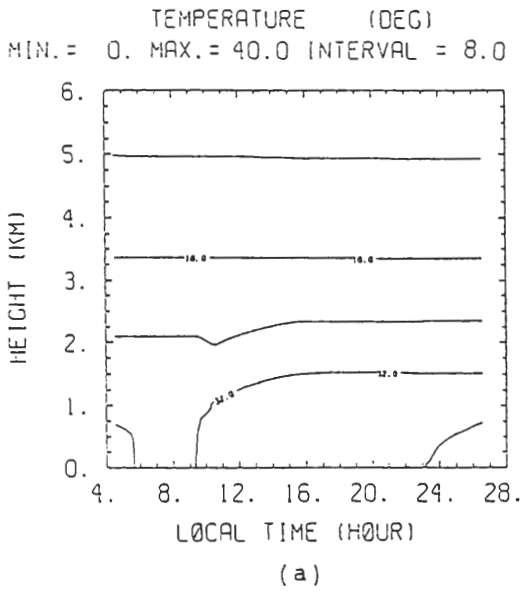


圖4 一維PBL模式所模擬之(a)溫度(b)垂直擴散係數Kz的高度-時間剖面圖，圖中4時為早上4時，28時為第2日上午4時。

圖5 一維PBL模式所模擬之(a)溫度，(b)垂直擴散係數Kz與(c)PBL高度等逐時變化情形。圖中4時為早上4時，28時為第二日上午4時，(a)(b)圖內則包含不同高度的資料。[A-5M; B-45M; C-460M; D-1060M; E-2060M]

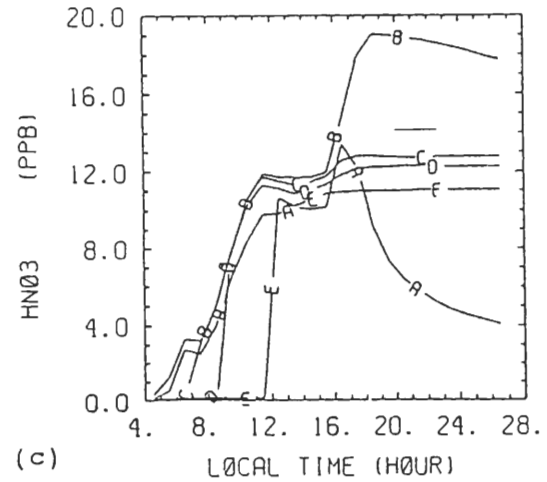
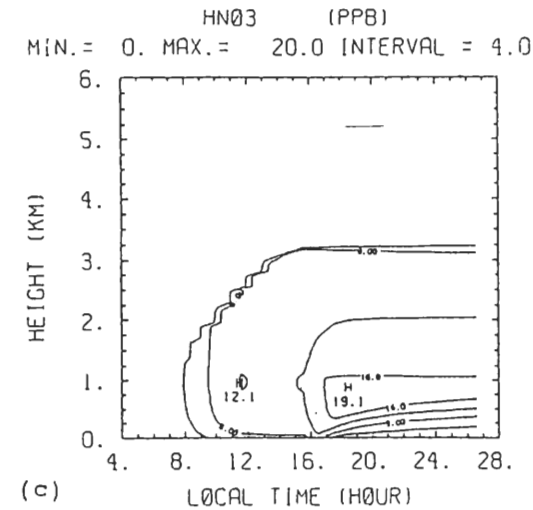
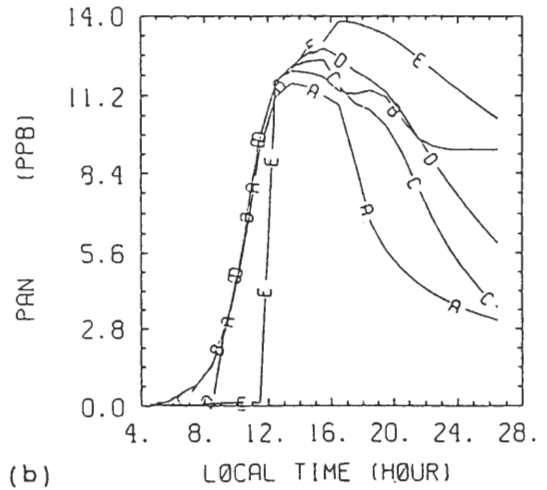
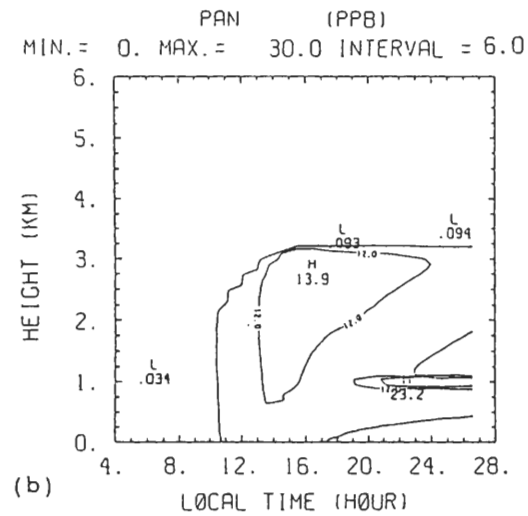
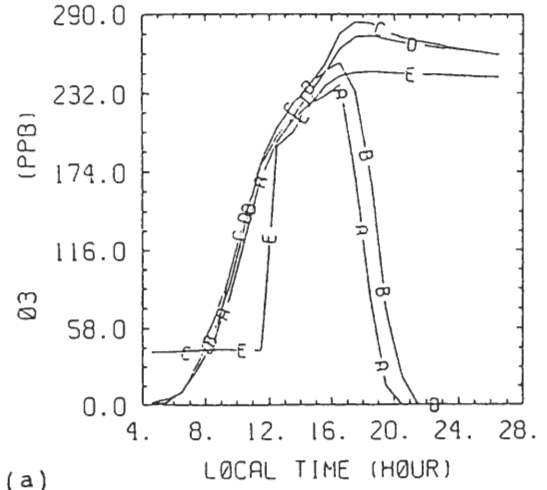
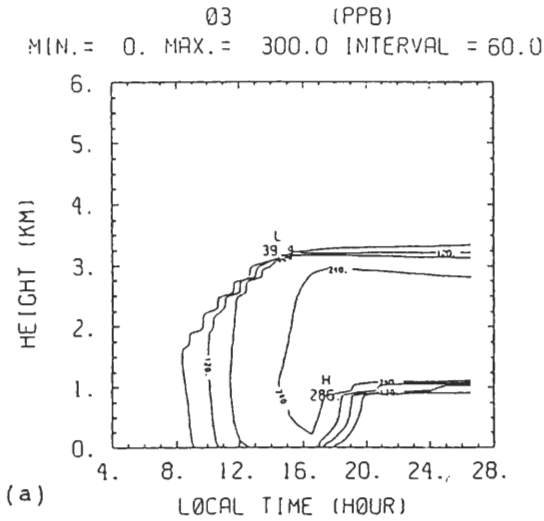


圖6 一維光化模式所模擬之：(a)  $O_3$ ，(b) PAN，(c)  $HNO_3$ ，等高度-時間剖面圖。

圖7 一維化模式所模擬之：(a)  $O_3$ ，(b) PAN，(c)  $HNO_3$ ，逐時變化圖。(圖中，A-5M，B-45M，C-460M，D-1060M，E-2060M)

落前達約240ppb，日落後，迅速下降至約5ppb，顯示日落後PBL迅速破壞，近地面臭氧受NO反應破壞而減少。值得注意的是，日落後50公尺~3Km的臭氧濃度，在缺乏水平空氣傳送的情況下，維持均勻高值，顯示台北市的高濃度臭氧有滯留於低層的現象。或許此處所模擬得之濃度在50公尺~3km處太高(周等, 1991)，但此現象應仍是存在的。其影響效果是第二日日出後，高濃度臭氧會迅速往下傳送至地面，配合臭氧生成，加速近地面臭氧累積。

另外值得注意的光化污染物質為PAN(圖6b, 7b)，平時約為9.6ppb，屬於城市污染區的高值(Seinfeld, 1986)，其垂直向上的均勻混合特徵，大約與臭氧相似。16時在PBL頂上方達13.9ppb高值，日落後，近地面PAN迅速減少，而在1Km附近有累積的現象，此點未來值得觀測証實之。另一光化產品 $HNO_3$ 與酸性沈降問題有關，其日變化特徵亦與 $O_3$ 相似(圖6c, 7c)，午時在1公里處最高濃度為12ppb。 $HNO_3$ 特性為氣態反應減少緩慢，但生成機制多，所以能持續累積至日落後達約19ppb的高濃度(50公尺高度附近)，再維持均勻高值至第二日。日落後50公尺以下 $HNO_3$ 受夜晚輻射逆溫層限制，無法與上層交換。

關於NO與 $NO_2$ 的模擬結果，大致上與箱型模式類似(柳與盧, 1991)，即是NO(圖8a)在初始夜晚時為高值，且主要聚集在50公尺以下的輻射冷卻逆溫層，但在日出後，則反應過速，而約在8時後迅速減少。 $NO_2$ (圖8b)則在8時左右達高值，爾後緩緩下降，日落後因為輻射逆溫層出現，與廢氣中NO迅速轉化，而聚集在近地層。當然NO,  $NO_2$ 隨時間改變的現象，與實測的現象不同。此與箱型模式的狀況類似。雖然此一維模式的近地面層允許廢氣輸入，但是因為混合層的影響與光化反應的有效性，所以仍保留箱型模式特徵。這所以在柳與盧(1991)中，吾人亦主要採用 $O_3$ 結果為比較對象。另外，近地面觀測NO與 $NO_2$ 非常容易受附近污染源影響，而模式中假設為大面積內水平均勻混合，所以特徵亦不同。

光化能力的強弱可以OH與 $HO_2$ 的濃度大小來比較，此類羥基游離基(Hydroxyl radical)僅在化學反應迅速的白日生成，入夜後就迅速降為0。圖9a, 9b與圖10a, 10b顯示午時2Km~3KM間(約在PBL層頂上下500公尺)，OH與 $HO_2$ 濃度最高(OH最大約0.46ppt,  $HO_2$ 最大約81ppt)，在近地面午時最高濃度OH為

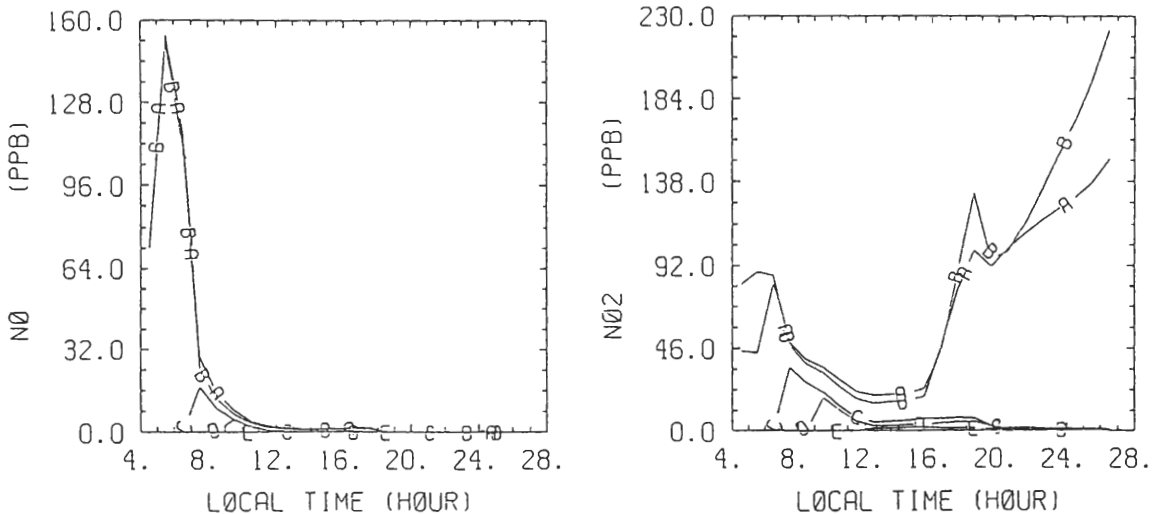


圖8 一維光化模式所模擬之：(a) NO, (b)  $NO_2$ ，逐時變化圖。(圖中，A-5M, B-45M, C-460M, D-1060M, E-2060M)



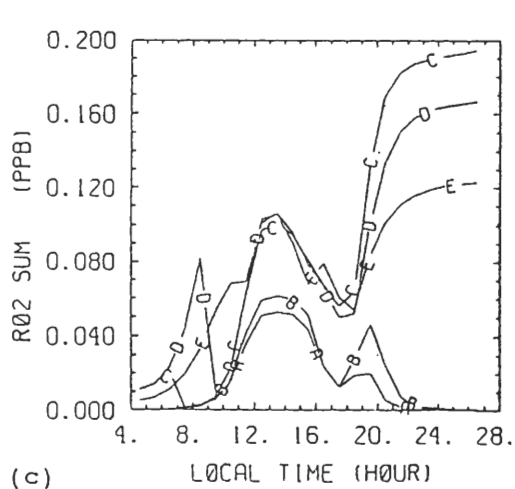
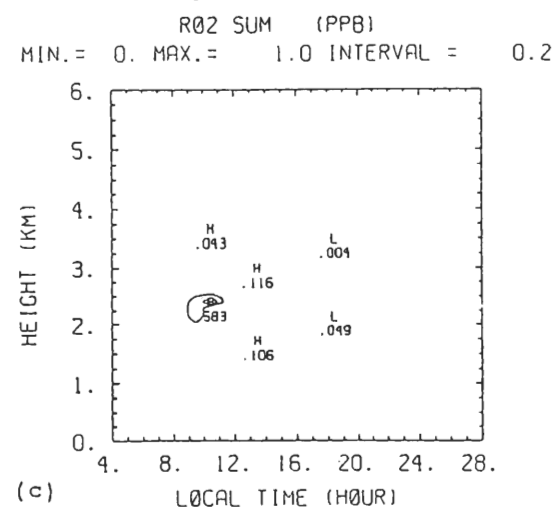
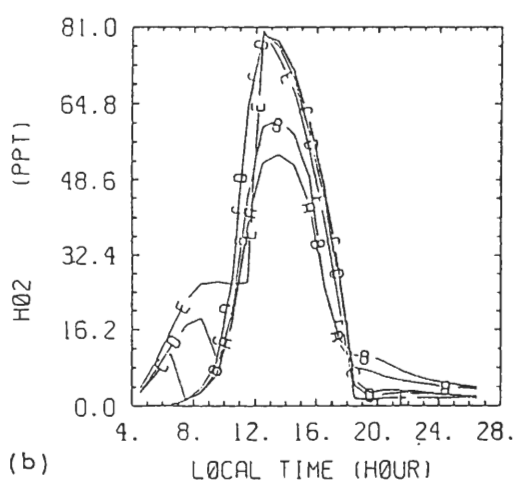
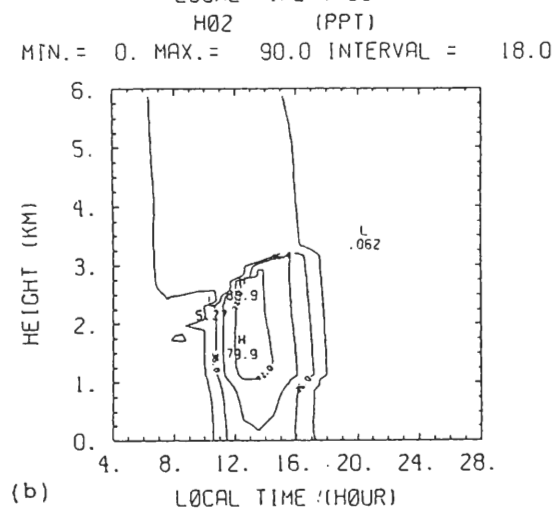
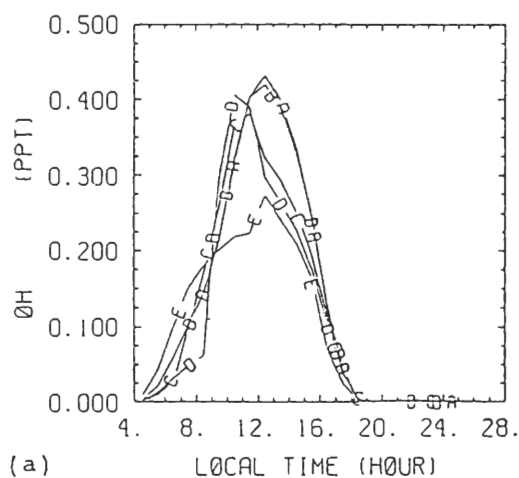
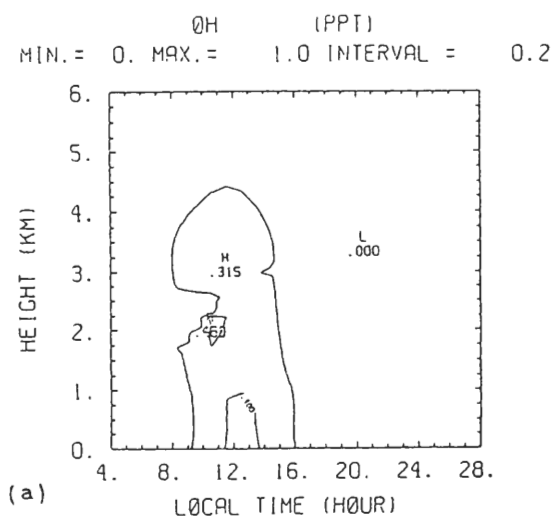
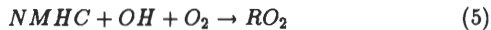


圖9 一維光化模式所模擬之：(a) OH，(b) HO<sub>2</sub>，  
(c) RO<sub>2</sub>，高度 - 時間剖面圖。

圖10 一維光化模式所模擬之：(a) OH，  
(b) HO<sub>2</sub>，(c) RO<sub>2</sub>，逐時變化圖。  
(圖中，A-5M，B-45M，C-460M，D-1060M，E-2060M)

0.4ppt,  $HO_2$ 為50ppt。基本上, 午時日照最強, 光化反應最盛, 所以 $OH$ 與 $HO_2$ 濃度最大。值得注意的是,  $OH$ 在3Km以下大略在0.3~0.4ppb之間差距不大。 $HO_2$ 則明顯地在近地面反應快, 所以濃度最低(50ppt), 往上則緩緩增加到2.5Km高度處。

至於 $NMHC$ 與 $OH$ 反應生成的 $RO_2$ (有機性游離基;Organic Radical)



午時出現高值在2.5Km附近, 達0.6ppb(圖9c)。在近地面(圖10c)約在13-14時達高值0.05ppb。其逐時變化狀態受近地面汽車廢氣排放影響, 日落後50公尺以上仍可迅速形成累積, 維持穩定高值。50公尺以下則與近地面排放物反應而致迅速減少。明顯地, 夜晚輻射逆溫層上聚集的 $RO_2$ , 在第二日日出後, 應能迅速下降地面, 加速光化生成臭氧反應。 $RO_2$ 與 $OH$ 或 $HO_2$ 的特性差別明顯地在於 $OH$ 與 $HO_2$ 入夜後消失, 而 $RO_2$ 仍穩定維持固定值。

當然在模式中, 短生命期物質如 $OH$ 、 $HO_2$ 與 $RO_2$ 等的處理, 是未考慮垂直擴散影響的。因此此類物質的垂直變化, 乃是經由長生命期物質的化學反應所造成, 也即是受到垂直擴散的間接影響。

#### 四、結 論

本文主要發展一維垂直光化模式, 以研究日夜變化下垂直紊流擴散與光化反應, 所造成的臭氧等物質之逐時變化, 與隨高度分佈情形。由於不考慮水平傳送, 模式結果應與箱型模式一樣(柳與盧, 1991)採用午時結果為主要分析對象。

取民國76年6月12日為研究案例, 一維垂直模式模擬顯示午時近地面高值約為190ppb, 接近當日所觀測的最高值(景美200ppb, 板橋250ppb)。最重要的是由地面到2.5Km高度, 臭氧均勻擴散維持一致的170~200ppb濃度。此現象與飛機觀察接近(75~100ppb), 但濃度較航測的高值100ppb為高, 原因主要是缺乏水平傳送。不過, 目前模擬結果則証實垂直擴散對臭氧垂直分佈影響的重要性。午時 $PAN$ ,  $HNO_3$ 等亦均達到一般城市區污染的濃度, ( $PAN$ ~9.6ppb,  $HNO_3$ ~12ppb)。午後由於乏水平傳送, 臭氧等持續累積, 在日落前後達最高值, 同時近地面50公尺以下, 由於夜晚輻射逆溫層存在, 導致垂直

上下的物質傳送缺乏, 所以 $O_3$ ,  $PAN$ ,  $HNO_3$ 等由於破壞反應不斷, 而致迅速下降為低濃度。值得注意的是低層內保留的高濃度臭氧等, 持續滯留在第二日, 日出後將可能迅速下沉至地面加速臭氧累積。

至於加速光化反應的中間物質 $OH$ ,  $HO_2$ 與 $RO_2$ , 則明顯地在午時日光強盛時達一日中最高值。在近地面, 由於反應較速, 所以高濃度出現在約2.5Km處。此外 $OH$ ,  $HO_2$ 日落後迅速減少為零, 但 $RO_2$ 則除在50公尺高度以下迅速下降為零外, 50公尺高度以上 $RO_2$ 大致能維持固定濃度, 第二日日出後將能協助加速光化反應生成臭氧。

比較本文所模擬結果與周等(1991)所整理之台北航測資料, 可發現二者均有午時臭氧由近地面往1Km附近增加, 再往2Km附近減少的現象。不過, 實測濃度則大於50ppb, 最大值約為75~100ppb間。雖然觀測資料主要是在白日所得, 不過日落後輻射逆溫層出現, 應能有效阻止上、下層臭氧交換, 因此100公尺以上的臭氧濃度即使在入夜後, 應能維持持續之50~100ppb高值。大略上, 此些現象與一維模式模擬所得接近, 不過臭氧濃度顯然較實測為高, 此乃因為模式未考慮水平傳送之故。另外 $NO$ ,  $NO_2$ 之航測資料, 顯示濃度由近地面往高層減少,  $NO$ 約在500公尺以上,  $NO_2$ 約在1000公尺以上, 均小於5ppb。此外,  $NO$ 濃度在100公尺高度最大為2.5ppb,  $NO_2$ 最大為50ppb, 大略上亦顯示近地面 $NO$ 排放後迅速轉化為 $NO_2$ 的性質。以上觀測與一維模式所得之垂直 $NO$ ,  $NO_2$ 分佈性質接近。以上分析, 約略說明垂直方向的紊流擴散, 對於光化物質的垂直分佈影響非常重要。此點是採用箱型光化模式所無法模擬的。

在本文結束前, 再就一維光化模式的敏感性(Sensitivity)作一番說明, 這會對研究結果的因果關係了解, 有所助益。首先若將垂直擴散係數設為0, 則雖然是一維垂直模式, 但是每一個垂直層面內的物質均僅在進行化學反應, 而無法進行垂直界面間之交換運動, 所以此模式僅是垂直分佈的許多箱型光化模式。因此, 如柳與盧(1991)所述, 日出後臭氧濃度緩緩增加, 在日落前達最高值, 直到日落後才會因與 $NO$ 反應而消散。至於加入垂直擴散功能後, 此逐時變化特徵, 仍無法作劇烈變化, 因為垂直擴散僅是將垂直方向上的濃度分佈作調整,

但卻無法將整體濃度減少。因此相較於箱型模式，本模式所得在近地面約減少30%，但逐時變化仍與箱型模式相似。至於其他可能之影響因子，如化學反應速率的更新，初始化學場的改變，考慮柳與盧(1992)所採用的許多化學反應，考慮不同的NMHC初始組成成份等，僅對反應結果會有影響，但對化學物質的整體逐時變化特徵無法影響。同時模式中廢氣排放的NO, NMHC等物質，經化學反應後，僅是轉化成其他物質，但整體濃度仍是居高不下，這所以日落後在50公尺以上仍聚集許多物質。因此，本文研究所得僅能證明擴散的效果不可忽略，但仍與實際觀測不符，此乃因為缺乏水平風場傳送，將廢氣排放出之物質與化學轉化後的物質傳送到下游所致。有關此點，在作者的下一研究論文內，將詳細說明。

## 誌謝

本文作者感謝美國NOAA/ERL Aeronony Lab. Dr. Shaw C. Liu, Dr. E.Y. Hsieh, Dr. M. Trainer等人的協助，並感謝國科會 NSC-81-0421-M-002-24Z與 NSC-80-0202-M-002-32等計劃支持。

## 參考文獻

- 周仲島、陳泰然、鄭福田，1991：「台灣地區空氣品質及固定污染源排放航空測定」後續研究計劃。EPA-80-F102-09-51。
- 柳中明、盧開新，1991：箱型光化模式之初步發展驗證與應用。大氣科學，19，33-65。
- 張能復、翁財發，1989：大台北地區光化學污染軌跡煙柱模式之研究。第六屆空氣污染控制技術研討會，台北。
- 陳王琨、劉帽高，1991：Application of UAM Model in Taiwan。「空氣品質模式發展與應用研討會」1991，5月7~8日，台北。
- 環境保護署，1989：中華民國76年台灣地區空氣污染防治總檢討。空氣品質保護及噪音管制處編印。
- Anthes, R.A., E.Y. Hsieh and Y.H. Kuo, 1987: Description of the Penn State/NCAR Mesoscale model version 4 (MM4) NCAR Technical Note, NCAR/NT-282+STR.
- 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.
- Blackadar, A.K., 1979: High resolution models of the planetary boundary layer. *Advances in Environmental Science and Engineering*, Vol. 1, 1, J. Pfafflin and E. Ziegler, Eds., Gordon and Breach, 50-85.
- Businger, J.A., J.C. Wyngaard, Y. Izumi, and E.F. Bradley, 1971: Flux-profile relationships in the atmospheric surface layer. *J. Atmos. Sci.*, 28, 181-189.
- 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, 14681-14700.
- Droppo, J.G., Jr., 1985: Concurrent measurements of ozone dry deposition using eddy correlation and profile flux methods. *J. Geophys. Res.*, 90, 2111-2118.
- Geosens bv, 1990: Airborne measurements of Air pollution over Taiwan. (Report to EPA, Taiwan, ROC).
- 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, 12925-12956.
- Chim, R.S., and J.H. Seinfeld, 1988: Trajectory model and the deformation of air parcels. *Atmos. Environ.*, 22, 25-.
- Huebert, B.J., and C.H. Robert, 1985: The dry deposition of nitric acid to grass. *J. Geophys. Res.*, 90,

2085-2090.

- Killus, P.J. and G.E. 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, S.C., M. Trainer, F.C. Fehsenfeld, D.D. Parrish, E.J. Willians, D.W. Fahey, G. Hubler, and P.C. Murphy, 1987: Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distribution. *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.
- Reynolds, S.D., 1977: SAI Urban Airshed Model: An overview of recent development work, International Conference on photochemical oxidant pollution and its control, EPA-600-3-77-0016. US EPA, Research Triangle Park, NC.
- Seinfeld, J. H., 1986: Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. Wiley-Interscience Inc., 738pp.
- Seinfeld, J.H., 1988: Ozone Air Quality Models: A critical Review. *J. Air Pollu. Control. Asso.*, 38, 616-645.
- Smolarkiewicz, P.K. 1983: A simple positive definite advection scheme with small implicit diffusion. *Mon. Weather Rev.*, 111, 479-486.
- Trainer, M., W.Y. Hsie, S.A. McKeen, R. Tallamrajn, 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.
- Wagner, J.K., P.K. Walters, L.J. Maiocco, D.R. Neal, J.D. Mobley, 1986: Development of the 1980 NA-PAP Emissions Inventory. US-EPA/600/7-86/057a.
- Wesely, M.L., and B.B. Hicks, 1977: Some factors that affect the deposition rates of sulfur dioxide and similar gases on vegetation. *J. Air. pollut. Control. Assoc.*, 27, 1110-1116.
- Wyngaard, J.C. and R.A. Brost, 1984: Top-down and bottom-up diffusion of a scalar in a convective boundary layer. *J. Atmos., Sci.*, 41, 102-112.
- Zhang D. and R.A. Anthes, 1982: A high-resolution model of the planetary boundary-sensitivity tests and comparisons with SESAME-79 data. *J. Appl. Meteor* 21, 1594-1609.

## 附錄 化學反應式

表一 一維光化模式之化學反應式

| Reaction            | Rate (cm <sup>3</sup> S <sup>-1</sup> )               | Code   |                  |
|---------------------|---|--|------------------|
| $O(^1D) + H_2O$     | $\overline{O_2} \quad 2OH$                            | $2.2 \times 10^{-10}$  | A <sub>8</sub>   |
| $O(^1D) + CH_4$     | $\overline{O_2} \quad CH_3O_2 + OH$                   | $1.4 \times 10^{-10}$  | A <sub>11</sub>  |
| $OH + CH_4$         | $\overline{O_2} \quad CH_3O_2 + H_2O$                 | $2.4 \times 10^{-12} \exp(-1710/T)$  | A <sub>12</sub>  |
| $O(^1D) + H_2$      | $\overline{O_2} \quad HO_2 + OH$                      | $1 \times 10^{-10}$  | A <sub>13</sub>  |
| $OH + H_2$          | $\overline{O_2} \quad HO_2 + H_2O$                    | $5.5 \times 10^{-12} \exp(-2000/T)$  | A <sub>13B</sub> |
| $OH + CO$           | $\longrightarrow HO_2 + CO_2$                         | $1.5 \times 10^{-13} [1 + 0.69(atm)]$  | A <sub>17</sub>  |
| $OH + HO_2$         | $\longrightarrow H_2O + O_2$                          | $4.6 \times 10^{-11} \exp(230/T)$  | A <sub>18</sub>  |
| $OH + O_3$          | $\longrightarrow HO_2 + O_2$                          | $1.6 \times 10^{-12} \exp(-940/T)$   | A <sub>19</sub>  |
| $HO_2 + O_3$        | $\longrightarrow OH + 2O_2$                           | $1.1 \times 10^{-14} \exp(-5000/T)$  | A <sub>21</sub>  |
| $HO_2 + HO_2$       | $\longrightarrow H_2O_2 + O_2$                        | $[1.7 \times 10^{-13} M \exp(1000/T) + 2.3 \times 10^{-13} \exp(600/T)] \times [1 + 1.4 \times 10^{-1} \exp(2200/T)] H_2O$                                 | A <sub>22</sub>  |
| $OH + H_2O_2$       | $\longrightarrow HO_2 + H_2O$                         | $3.3 \times 10^{-12} \exp(-200/T)$   | A <sub>23</sub>  |
| $HO_2 + NO$         | $\longrightarrow NO_2 + OH$                           | $3.7 \times 10^{-12} \exp(240/T)$  | A <sub>24</sub>  |
| $NO + O_3$          | $\longrightarrow NO_2 + O_2$                          | $2 \times 10^{-12} \exp(-1400/T)$  | A <sub>26</sub>  |
| $OH + HNO_3$        | $\longrightarrow H_2O + NO_3$                         | $7.2 \times 10^{-15} \exp(785/T) + \{1.9 \times 10^{-33} \exp(725/T)M\} / \{1 + [1.9 \times 10^{-33} \exp(725/T)M] / [4.1 \times 10^{-16} \exp(1440/T)]\}$ | A <sub>29</sub>  |
| $NO_3 + NO$         | $\longrightarrow 2NO_2$                               | $2 \times 10^{-11}$  | A <sub>41</sub>  |
| $NO_2 + O_3$        | $\longrightarrow NO_3 + O_2$                          | $1.4 \times 10^{-13} \exp(-2500/T)$  | A <sub>43</sub>  |
| $CH_3O_2 + HO_2$    | $\longrightarrow CH_3OOH + O_2$                       | $7.7 \times 10^{-14} \exp(1300/T)$   | A <sub>63</sub>  |
| $CH_3O_2 + CH_3O_2$ | $\longrightarrow 2HO_2 + 2CH_2O$ <sup>1</sup>         | $K = 1.9 \times 10^{-13} \exp(220/T)$  | A <sub>64</sub>  |
| $CH_3OOH + OH$      | $\longrightarrow CH_3O_2 + H_2O$ <sup>1</sup>         | $K = 1 \times 10^{-11}$  | A <sub>65</sub>  |
|                     | $\overline{O_2} \quad CH_2O + OH + H_2O$ <sup>2</sup> | $K_1 = 0.56K, K_2 = 0.44K$   |                  |
| $CH_3O_2 + NO$      | $\overline{O_2} \quad HO_2 + CH_2O + NO_2$            | $4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$  | A <sub>66</sub>  |
| $CH_2O + OH$        | $\overline{M} \quad HO_2 + H_2O + CO$                 | $1 \times 10^{-11}$  | A <sub>68</sub>  |
| $NO + NO_2 + H_2O$  | $\longrightarrow 2HNO_2$                              | $6 \times 10^{-37}$  | A <sub>72</sub>  |
| $N_2O_5 + H_2O$     | $\longrightarrow 2HNO_3$                              | $1 \times 10^{-30}$  | A <sub>73</sub>  |
| $O(^1D) + M$        | $\longrightarrow O(^3P)$                              | $2.87 \times 10^{-11}$   | A <sub>K1</sub>  |
| $OH + HO_2NO_2$     | $\overline{M} \quad \text{products}$                  | $1.3 \times 10^{-12} \exp(380/T)$  | C <sub>73</sub>  |
| $HO_2NO_2$          | $\overline{M} \quad HO_2 + NO_2$                      | $C_{71} \times 4.76 \times 10^{26} \exp(-10900/T)$   | C <sub>74</sub>  |
| $OH + PAN$          | $\longrightarrow \text{products}$                     | $1.23 \times 10^{-12} \exp(-651/T)$  | A <sub>73</sub>  |
| $OH + C_2H_6$       | $\overline{O_2} \quad C_2H_3O_2 + H_2O$               | $1.1 \times 10^{-11} \exp(-1100/T)$  | A <sub>84</sub>  |
| $C_2H_5O_2 + NO$    | $\overline{O_2} \quad CH_3CHO + NO_2 + HO_2$          | $4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$  | A <sub>85</sub>  |
| $OH + C_3H_8$       | $\overline{O_2} \quad C_3H_7O_2 + H_2O$               | $1.4 \times 10^{-11} \exp(-750/T)$   | A <sub>86</sub>  |
| $C_3H_7O_2 + NO$    | $\overline{O_2} \quad CH_3COCH_3 + NO_2 + HO_2$       | $4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$  | A <sub>87</sub>  |
| $OH + C_2H_4$       | $\overline{O_2} \quad C_2H_4OHO_2$                    | $2.18 \times 10^{-12} \exp(387/T)$   | A <sub>90</sub>  |
| $C_2H_4OHO_2 + NO$  | $\overline{O_2} \quad 2CH_2O + NO_2 + HO_2$           | $4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$  | A <sub>91</sub>  |

表一 (續)

| Reaction  |                         | Rate ( $\text{cm}^3\text{S}^{-1}$ )   | Code  |                  |
|---|-------------------------|---|---|------------------|
| $\text{OH} + \text{C}_3\text{H}_6$                        | $\overline{\text{O}_2}$ | $\text{C}_3\text{H}_6\text{OHO}_2$  | $4.1 \times 10^{-12} \exp(544/T)$                 | A <sub>92</sub>  |
| $\text{C}_3\text{H}_6\text{OHO}_2 + \text{NO}$            | $\longrightarrow$       | $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  | $4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$                 | A <sub>93</sub>  |
| $\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$                       | $\longrightarrow$       | $\text{CH}_2\text{O} + 0.4\text{CH}_2\text{O}_2$<br>$+0.4\text{CO} + 0.1\text{HO}_2$  | $1.2 \times 10^{-14} \exp(-2633/T)$               | A <sub>94</sub>  |
| $\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$                       | $\longrightarrow$       | $0.5\text{CH}_2\text{O} + 0.5\text{CH}_3\text{CHO}$<br>$+0.2\text{CH}_2\text{O}_2 + 0.2\text{CH}_3\text{CHO}_2$<br>$+0.3\text{CO} + 0.2\text{HO}_2 + 0.1\text{OH}$<br>$+0.2\text{CH}_3\text{O}_2$ | $1.3 \times 10^{-15} \exp(-2105/T)$               | A <sub>95</sub>  |
| $\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$                         | $\longrightarrow$       | $\text{NO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$   | $7 \times 10^{-12}$                               | A <sub>97</sub>  |
| $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NO}_2$                     | $\longrightarrow$       | $\text{NO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$   | $7 \times 10^{-12}$                               | A <sub>98</sub>  |
| $\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$              | $\longrightarrow$       | products  | $4 \times 10^{-18}$                               | A <sub>101</sub> |
| $\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{NO}$                     | $\longrightarrow$       | $\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$   | $7 \times 10^{-12}$                               | A <sub>102</sub> |
| $\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{NO}_2$                   | $\longrightarrow$       | $\text{NO}_3 + \text{CH}_3\text{CHO}$   | $7 \times 10^{-13}$                               | A <sub>103</sub> |
| $\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{CH}_2\text{O}$           | $\longrightarrow$       | products  | $2 \times 10^{-14}$                               | A <sub>105</sub> |
| $\text{CH}_3\text{CHO}_2 + \text{H}_2\text{O}$            | $\overline{\text{O}_3}$ | products  | $4 \times 10^{-19}$                               | A <sub>106</sub> |
| $\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO}$                       | $\longrightarrow$       | $\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  | $6.7 \times 10^{-12} \exp(250/T)$                 | A <sub>80</sub>  |
| $\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO}_2$                   | $\longrightarrow$       | PAN   | $4.77 \times 10^{-12}$                            | A <sub>81</sub>  |
| PAN   | $\overline{\text{O}_3}$ | $\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO}_2$   | $2 \times 10^{-16} \exp(-13543/T)(\text{S}^{-1})$ | A <sub>82</sub>  |
| $\text{CH}_3\text{COO}_2 + \text{NO}$                     | $\overline{\text{O}_3}$ | $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$   | $4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$                 | A <sub>83</sub>  |
| $\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_{10}$                     | $\overline{\text{O}_3}$ | $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$   | $1.68 \times 10^{-11} \exp(-559/T)$               | A <sub>88</sub>  |
| $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 + \text{NO}$              | $\overline{\text{O}_3}$ | $0.9\text{NO}_2 + 0.6\text{HO}_2$<br>$+0.3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 0.3\text{CH}_3\text{CHO}$<br>$+0.47\text{MEK} + 0.1\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$                                     | $4.2 \times 10^{-12} \exp(-180/T)$                | A <sub>89</sub>  |
| $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$              | $\longrightarrow$       | $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   | $1.9 \times 10^{-11}$                             | A <sub>110</sub> |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}_2 + \text{NO}_2$          | $\longrightarrow$       | PPN   | $4.77 \times 10^{-12}$                            | A <sub>111</sub> |
| PPN   | $\overline{\text{O}_2}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}_2 + \text{NO}_2$  | $2 \times 10^{16} \exp(-13543/T)(\text{S}^{-1})$  | A <sub>112</sub> |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}_2 + \text{NO}$            | $\overline{\text{O}_2}$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{CO}_2$  | $4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$                 | A <sub>113</sub> |
| $\text{OH} + \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$           | $\overline{\text{O}_2}$ | $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  | $8.8 \times 10^{-13}$                             | A <sub>114</sub> |
| $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{COCH}_3 + \text{NO}$ | $\overline{\text{O}_2}$ | $\text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COO}_2$   | $4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$                 | A <sub>115</sub> |
| $\text{OH} + \text{Toluence}$                             | $\overline{\text{O}_3}$ | $0.07\text{ARO}_2 + 0.13\text{CRESOL}$<br>$+0.13\text{HO}_2 + 0.8\text{ADD}$  | $6 \times 10^{-12}$                               | A <sub>116</sub> |
| $\text{ARO}_2 + \text{NO}$                                | $\overline{\text{O}_2}$ | $\text{BENCHO} + \text{NO}_2 + \text{HO}_2$   | $4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$                 | A <sub>117</sub> |
| $\text{ADD} + \text{NO}$                                  | $\overline{\text{O}_3}$ | $\text{DIAL} + \text{CH}_3\text{COCHO}$<br>$+ \text{HO}_2 + \text{NO}_2$  | $4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)$                 | A <sub>118</sub> |
| $\text{OH} + \text{DIAL}$                                 | $\overline{\text{O}_3}$ | $\text{ERO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   | $2.9 \times 10^{-11}$                             | A <sub>119</sub> |
| $\text{ERO}_2 + \text{NO}_2$                              | $\overline{\text{O}_3}$ | $\text{ERO}_2\text{NO}_2$   | $4.77 \times 10^{-12}$                            | A <sub>120</sub> |
| $\text{ERO}_2\text{NO}_2$                                 | $\overline{\text{O}_3}$ | $\text{ERO}_2 + \text{NO}_2$  | $2 \times 10^{16} \exp(-13543/T)(\text{S}^{-1})$  | A <sub>121</sub> |
| $\text{ERO}_2 + \text{NO}$                                | $\overline{\text{O}_3}$ | $3\text{NO} + \text{HO}_2 + \text{CHOCHO}$  | $4.2 \times 10^{-12} \exp(180/T)(\text{S}^{-1})$  | A <sub>122</sub> |
| $\text{OH} + \text{CHOCHO}$                               | $\overline{\text{O}_3}$ | $\text{HO}_2 + 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$   | $1.15 \times 10^{-11}$                            | A <sub>123</sub> |
| $\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCHO}$                     | $\overline{\text{O}_3}$ | $\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$   | $1.73 \times 10^{-11}$                            | A <sub>124</sub> |

表一 (續)

| Reaction  |  | Rate (cm <sup>3</sup> S <sup>-1</sup> )   | Code            |
|---|--|---|-----------------|
| <i>OH + NO<sub>2</sub> + M</i>  | $\overline{O_3} \quad HNO_3 + M$       | $K_o^{300} = 2.6 \times 10^{-30}, n = 32$<br>$K_\infty^{300} = 2.4 \times 10^{-11}, m = 1.3$  | A <sub>30</sub> |
| <i>HO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> + M</i>  | $\overline{O_3} \quad HO_2NO_2 + M$    | $K_o^{300} = 1.8 \times 10^{-31}, n = 3.2$<br>$K_\infty^{300} = 4.7 \times 10^{-12}, m = 1.4$ | C <sub>71</sub> |
| <i>NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub> + M</i>  | $\overline{O_3} \quad N_2O_5 + M$      | $K_o^{300} = 2.2 \times 10^{-30}, n = 4.3$<br>$K_\infty^{300} = 1.5 \times 10^{-12}, m = 0.5$ | A <sub>44</sub> |
| <i>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + M</i>   | $\overline{O_3} \quad NO_2 + NO_3 + M$ | $K_o^{300} = 3.2 \times 10^{-30}, n = 4.3$<br>$K_\infty^{300} = 1.5 \times 10^{-12}, m = 0.5$ | A <sub>45</sub> |
| <i>OH + NO + M</i>  | $\overline{O_3} \quad HNO_2$           | $K_o^{300} = 7 \times 10^{-31}, n = 2.6$<br>$K_\infty^{300} = 1.5 \times 10^{-11}, m = 0.5$   | A <sub>71</sub> |
| Rate $K = \left( \frac{K_o(T)[M]}{1 + K_o(T)[M]/K_\infty(T)} \right) \times 0.6^{(1 + [\log_{10}(K_o(T)[M]/K_\infty(T))]^2)^{-1}}$<br>$K_o(T) = K_o^{300}(T/300)^{-n} \quad K_\infty(T) = K_\infty^{300}(T/300)^{-m}$ |  |   |                 |

表二 一維光化模式之光解反應式

| Reaction                                 |   | Rate (cm <sup>3</sup> S <sup>-1</sup> ) | Code                           |
|--|---|---|--------------------------------|
| <i>O<sub>3</sub> + hν</i>                | → <i>O(<sup>1</sup>D) + O<sub>2</sub></i>                                       | $j_1 = 2.98 \times 10^{-5}$             | RO <sub>3</sub>                |
| <i>NO<sub>2</sub> + hν</i>               | → <i>NO + O</i>   | $j_2 = 9.32 \times 10^{-3}$             | RNO <sub>2</sub>               |
| <i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + hν</i>   | → <i>2OH</i>  | $j_3 = 1.07 \times 10^{-5}$             | RH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| <i>HNO<sub>3</sub> + hν</i>              | → <i>OH + NO<sub>2</sub></i>  | $j_4 = 8.4 \times 10^{-7}$              | RHNO <sub>3</sub>              |
| <i>CH<sub>2</sub>O + hν</i>              | → <i>2HO<sub>2</sub> + CO</i>   | $j_{5a} = 2.98 \times 10^{-5}$          | RHO                            |
| <i>CH<sub>2</sub>O + hν</i>              | → <i>H<sub>2</sub> + CO</i>   | $j_{5b} = 5.56 \times 10^{-5}$          | RH <sub>2</sub>                |
| <i>NO<sub>3</sub> + hν</i>               | → <i>NO<sub>2</sub> + O</i>   | $j_6 = 7.32 \times 10^{-2}$             | RNO <sub>3</sub>               |
| <i>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + hν</i>   | → <i>NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub></i>  | $j_7 = 3.35 \times 10^{-5}$             | RN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| <i>HNO<sub>2</sub> + hν</i>              | → <i>OH + NO</i>  | $j_8 = 1.86 \times 10^{-3}$             | RHNO <sub>2</sub>              |
| <i>HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> + hν</i> | → <i>HO<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub></i>  | $j_9 = 8.0 \times 10^{-6}$              | RPOX                           |
| <i>CH<sub>3</sub>CHO + hν</i>            | → <i>CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + HO<sub>2</sub> + CO</i>                      | $j_{10} = 3.7 \times 10^{-6}$           | RCH <sub>3</sub> CH            |
| <i>CH<sub>3</sub>OOH + hν</i>            | → <i>CH<sub>2</sub>O + OH + HO<sub>2</sub></i>                                  | $j_{11} = 0.7 \times j_3$               | RCOH                           |
| <i>RCHO + hν</i>                         | → <i>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> + CO + HO<sub>2</sub></i>          | $j_{12} = j_{10}$                       | RALD                           |
| <i>MEK + hν</i>                          | → <i>CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub></i> | $j_{13} = j_{5a}$                       | RMEK                           |
| <i>CHOCHO + hν</i>                       | → <i>CH<sub>2</sub>O + CO</i>   | $j_{16} = 0.008 \times j_2$             | RGLY                           |

NOTE: [M], air density (cm<sup>-3</sup>)  
 MEK, methyl ethyl ketone (CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)  
 PAN, peroxyacetyl nitrate (CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)  
 PPN, peroxypropionyl nitrate (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)

表一與表二來源：Lin et al. (1987); Killus and Whitten (1982);  
 Atkinson and Lloyd (1984); Leone and Seinfeld (1985);  
 Lurmann et al. (1986); Gery et al. (1989).

## A Development of 1-D Photochemical Model

Chung-Ming Liu

Department of Atmospheric Sciences  
National Taiwan University

(manuscript received 20 March 1992; in final form 27 April 1992)

### ABSTRACT

A 1-D photochemical model is developed to simulate the vertical ozone distribution down-stream of the Taipei area. The model includes a 1-D PBL model and photochemical model. The PBL model takes the 8pm PanChiao sounding as the initial data to prognostically evaluate the temporal and spatial change of the vertical transport of heat, momentum, and moisture flux, caused by the surface radiative cooling, solar heating and vertical eddy disturbance. The outcomes from the PBL model, such as the temperature and diffusion coefficient, are incorporated into the chemical model so as to simulate the effect of vertical disturbance on the diffusion of chemical species.

By taking June 12, 1987 case for study, the results show that at noontime surface ozone is about 190ppbv, which is close to the observed 200ppbv at GinMei and 250ppbv at PanChiao. Below 2.5km, ozone distributed uniformly at around 170-200ppbv, such kind of distribution pattern is close to the profile observed by aircraft. Except that the observed value is about 50-100ppbv, which is much lower than simulated. It must be caused by the efficient accumulation of chemical species in a closed system. In order words, the effect of horizontal advection shall be included in the future to lower the simulated ozone amount. Besides ozone, other photochemical products such as PAN, HNO<sub>3</sub> are closed to the value observed in urban area.

**Key Words:** Ozone photochemical pollution, Numerical simulation, 1-D model.