

臺北地區初春 O₃ 及 PAN 之觀測

徐光蓉, 但唐謨, 周世宗, 姜仁章, 及楊勝議
國立臺灣大學大氣科學系

(中華民國八十一年十二月七日收稿; 中華民國八十二年二月九日定稿)

摘 要

臭氧及 PAN 是都會地區, 由汽車廢氣經光化作用的主要產物。臺灣大學大氣科學系位於臺北南區, 附近交通流量大, 空氣污染程度相當高, 是典型的都會污染地區。本文利用光學吸收法觀測該區的臭氧濃度, 同時, 以氣相層析儀/電子捕捉偵測器量度 PAN 的變化。觀測時間自 1992 年 3 月 13 日至 3 月 18 日, 並配合已有之氣象觀測。結果顯示, 初始數日, 在弱風無雲情況下, 臭氧最高值均在正午附近發生, 可達 151 ppb 左右; PAN 亦有類似的現象, 大於 4 ppb。這些變化與地表接收輻射變化有相當顯著的相關, 明白顯示此二者產生以光化學反應為主。在觀測後半段時間內, 相反的, 當雲量增多, 觀測到的太陽輻射改變很少, 但臭氧及 PAN 值降低許多。其中又以 PAN 較臭氧對輻射變化敏感許多。表示化學物質與輻射變化之相關較弱, 可能是因為真正引起化學變化的光子波段是短於 420 nm 的輻射, 而觀測為地表接收之全輻射量, 兩者並不一致所造成。大氣中, 物質量的改變影響光徑大小, 對光徑變化, 短波比長波敏感。在觀測期間後半段, 真正引起反應的短波光子可能降低許多, 但總輻射量變化很小。由此研究結果顯示, 要仔細探討太陽輻射對污染物化學反應的影響, 必需用高解析度, ≤ 10 nm, 之輻射儀測量短波的逐時變化。

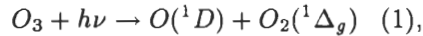
關鍵字: 臭氧, PAN, 空氣污染。

一、簡 介

過去數十年來資料顯示地球大氣的組成正慢慢地在改變, 如酸雨, 光化污染, 及南極臭氧洞之問題, 均是人為污染所造成。想要瞭解臺北地區光化污染問題, 首要條件必需能確定所得資料的可靠。本研究從資料收集著手, 建立測量臭氧, PAN 的方法。應用這些方法在臺北地區這兩種物質的測度, 看看這兩種物質隨時間變化情形, 及所代表的意義。並希望由此了解在臺北地區所測得的臭氧及 PAN 與太陽輻射變化間的關聯。為了使分析單純化, 盡可能減低大氣傳送的影響, 1992 年 3 月 13 至 3 月 18 日被選為觀測時段。以下, 將先說明臭氧和 PAN 之重要性、產生、及消耗方式。第 2 節研究方法中則說明臭氧和 PAN 的測量方法和太陽輻射的計算, 第 3 節則討論觀測結果。

臭氧是在對流層及平流層中最重要的氣態物質, 在平流層中可吸收有害的紫外光保護地表的生物, 但在地表處高濃度的臭氧, 會嚴重地破壞植物生長 (Tomlinson, 1983), 為害人畜健康; 同時, 臭氧亦為溫室效應氣體之一, 可能影響全球氣候。對流層的臭氧一部分是在對流層頂折疊

(Tropopause Folding), 由平流層進入; 另一部分是在對流層內之氮氧化物, $NO_x (= NO + NO_2)$, 與大氣中的有機物作用生成 (Liu, et al., 1987)。部分臭氧光解產生激發態的氧原子 $O(^1D)$;

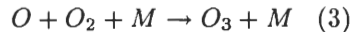


激發態氧原子很快與水分子作用產生兩個氫氧自由基 OH (hydroxy radical);



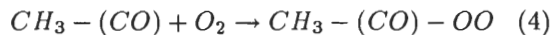
氫氧自由基幾乎可與大氣中所有物質很快作用, 所以氫氧基雖然在大氣中含量很少, 但它可控制許多物質在大氣中的分布。不與 OH 作用的物質如部分氟氯化碳 (CFC)、一氧化二氮 (N_2O) 等, 會在大氣中累積, 慢慢傳送至平流層, 影響平流層臭氧的分布。由於對流層臭氧為氫氧基最主要來源, 是以對流層中臭氧也間接影響對流層, 平流層的大氣化學, 是以研究對流層中臭氧及其先趨產物為研究大氣化學必要步驟之一 (Wayne, 1991)。

臭氧是經反應

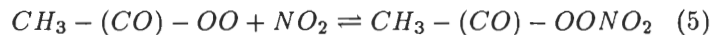


生成。由二氧化氮光解產生的氧原子是對流層中氧原子最主要來源。二氧化氮大多數是經一氧化氮與有機物產生之過氧機氧化而成。但在遠離污染源之處, 臭氧值不一定很低; Penkett 及 Brice (1986) 發現部份偏遠地區有高臭氧值, 其實 Crutzen (1979) 即建議部分 NO_x 是其他氮之氧化物由較不活潑的庫存形式 (reservoir type) 轉換而成, 其中最重要的即為 PAN (Peroxyacetyl Nitrate)。

Stephens 等人 (1956) 証實 PAN 的存在。由於 PAN 會損害植物生長, 刺激眼睛流淚等, 是最引人注意的光化污染產物。在美國城市空氣取樣中, 平常樣本中均有約 0.5 到 0.7 ppb 的 PAN 存在 (Spicer et al., 1983)。太平洋上乾淨空氣中亦曾觀測到 0.032 ppb 的 PAN 。大氣中 PAN 生成是經由有機物氧化產生的 CH_3CO 自由基與氧及二氧化氮作用生成:



及



其中 $CH_3 - (CO) -$ 為較複雜有機物氧化過程必然產物之一 (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986)。 PAN 在大氣化學研究上有兩個作用, 一個作用是分解出之 $CH_3(CO)OO$ 自由基, 會引發一連串的反應, 促進 NO 及有機物的氧化, 使得光化污染生成加速 (Hendry and Kenley, 1979)。

PAN 的另作用是為研究污染空氣是否由長程傳送來的指標 (Hov, 1984)。由於 PAN 熱分解成 NO_2 及 $CH_3 - (CO) - OO$, 在一大氣壓下、溫度 $25^\circ C$ 時的生命期約只有 39 分鐘, 但當溫度降至 $0^\circ C$ 時, 其生命期變長為 30 小時, 可傳送至遠方, 做為污染物傳送之指標。Crutzen 在 1979 就提到 PAN 很可能是偏遠地區高 NO_x 的主要成因。Singh 及 Hanst (1981) 文中也指出, 雖然 PAN 具熱不穩定性, 也是其在低對流層最主要的消耗方式, 但部分未及時作用掉的 PAN 可經垂直傳送至高對流層, 甚至低平流層, 而後經平行傳送至遠處。Singh 等人 (1986) 就曾在北太平洋中部量度到 230 ppt 的 PAN , 但附近完全沒有任何重要污染源。

二、研究方法

(一) 測量原理

臭氣的測量原理根據 Beer Lambert's Law 可寫為：

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp[-C \times \sigma \times l]$$

式中 I_0 : 入射光強度; I_t : 穿透光強度; C : 吸收樣本之濃度; σ : 氣體 (臭氣) 的吸收係數; l : 光通過吸收物所經長度。光的吸收為 $A = (I_0 - I_t)/I_0 = 1 - \exp(-C\sigma l)$; 在低濃度時, 前式, 可依 Taylor 式展開, 得到 $A = C\sigma l$, 即光的吸收與樣本濃度呈線性關係。

本研究使用儀器為美國 Environics S - 300, 其簡圖如圖一所示。空氣樣本吸進樣本槽 (sample cell) 後, 以汞燈作為光源, 測量在波長 254 nm 處之吸收。臭氣在 254 nm 吸收最強, 常溫 (25°C) 時, 吸收係數為 $1.41 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ (Griggs, 1968)。儀器的敏感度依雜訊大小定為 2 ppb。移動性拖車上, 臭氣濃度資料每三十秒記錄一次。

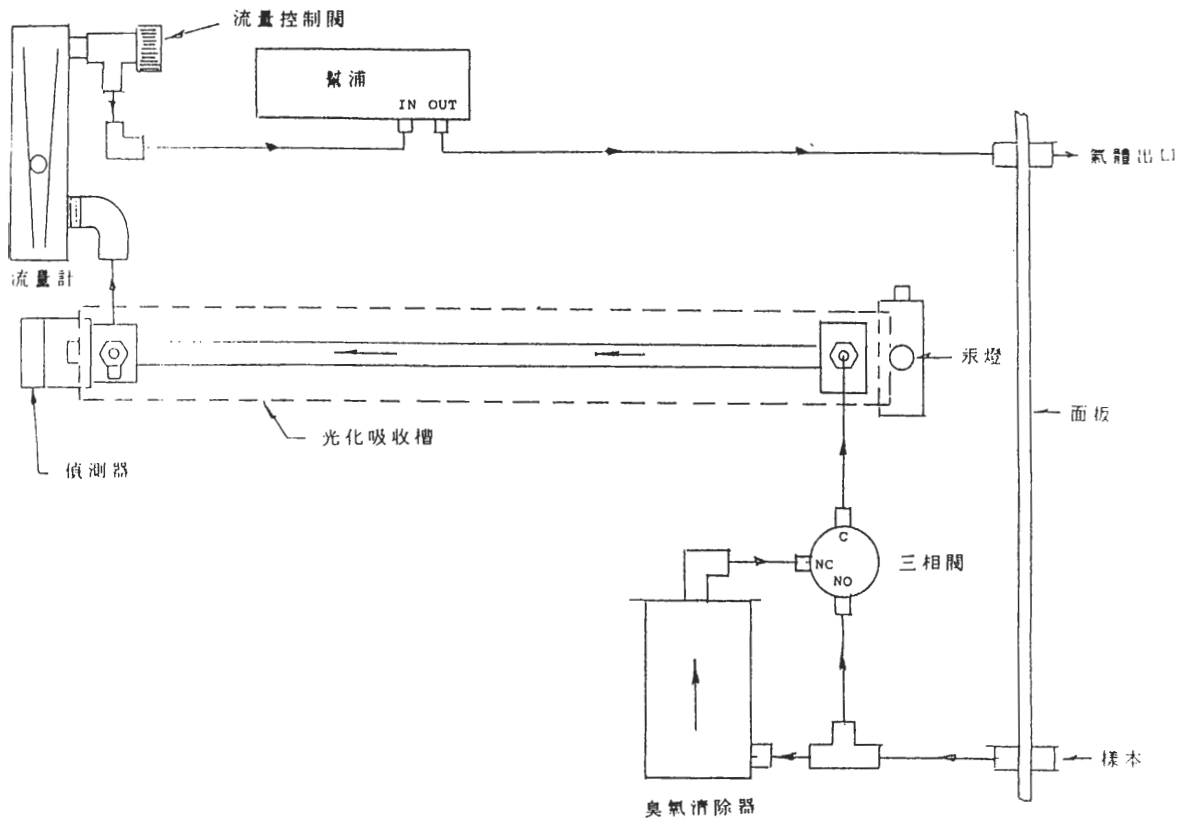


圖 1 測量臭氣儀器簡圖。

PAN 是利用氣體層析儀 (Gas Chromatography, GC) 配合電子捕捉器 (Electron Capture Detector, ECD, SRI-8610) 測量, 圖二為其簡圖。攜帶氣體為高純度氮氣 (三福化工, 99.9995%), 通過氧氣吸附劑 (Supelco, 2-2449) 先後進入兩種毛細管 (J & W Scientific, DB-1 及 DB-210) 將物種分離, 至電子捕捉偵測器 (Valco 140, nickel-63 type), ECD 發出之訊號由 HP 3396 積分儀記錄積分, 由所得物種濃度視所得訊號之面積大小定出。通過毛細管的 N_2 , 流量保持在 40 ml/min, 每隔一小時取樣一次。因 *PAN* 易受熱分解, 分離時溫度盡量低, 保持在 25 到 45°C 左右, 以避免 *PAN* 分析過程中分解。另外由於氧本身有很强的電子親和力, 且在大氣中佔近 20%, 會影響測量 *PAN* 之靈敏度。為了減低 O_2 的影響, 這裡使用溫度控制法將 O_2 與其他物種分離。利用冷凝控制器 (Cryocooler, Neslab CC-65II) 保持毛細管 DB-1 之溫度在 -50°C , DB-210 一直都在室溫, 取樣前將 DB-1 降溫至 -80°C , 六相閥轉向, 通氣五分鐘, 使 2 ml (或 5 ml) 之樣本圈確實充滿空氣樣本, 六相閥再次轉向, 將空氣樣本注入仍保持在低溫的 DB-1, 此時除了樣本中氮、氧氣外, 其餘物質被凝結在毛細管中, 在氧氣通過後, 加熱 DB-1 至常溫, 將所剩樣本注入 DB-210 分離。由積分儀顯示 ECD 所得訊號面積大小定出 *PAN* 之濃度。注意測量時若空氣中濕度太高則水汽易累積在毛細管中, 阻塞氣體進行, 此時必需整個系統溫度回升。

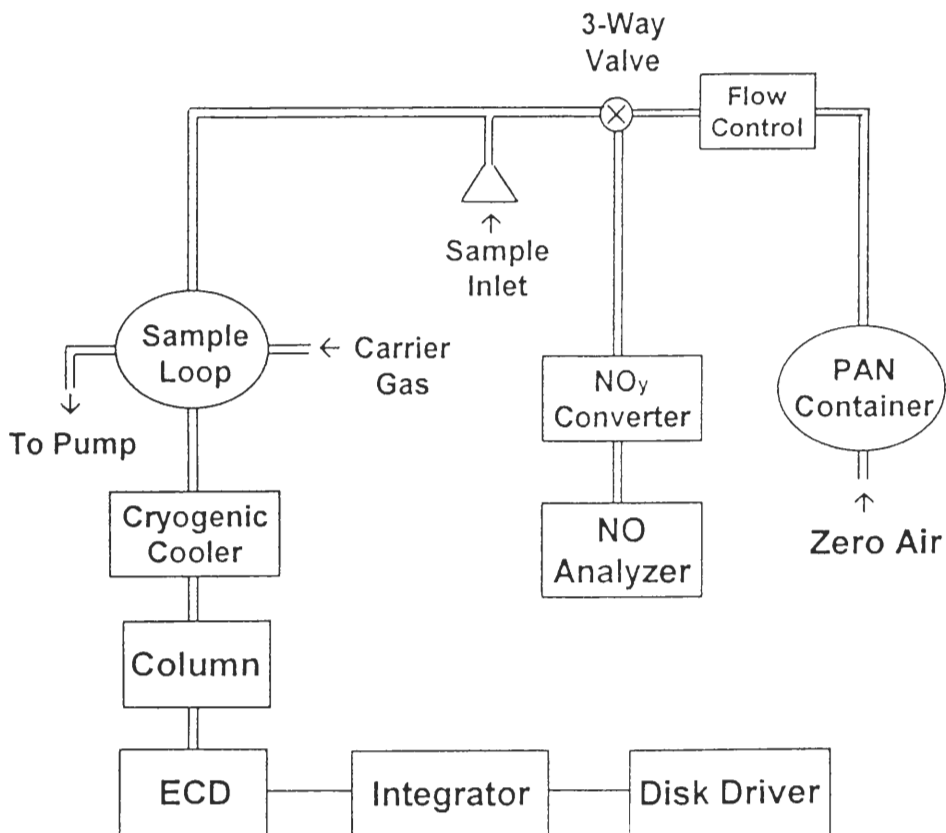


圖2 測量 *PAN* 儀器簡圖。

必需用已知的 *PAN* 確定 *PAN* 在此系統之位置,但由於 *PAN* 不穩定,必須自行合成,此處合成方法將無水醋酸加入濃硫酸,過氧化氫,正十三烷,及濃硝酸合成(Nielsen, et al., 1982)。校正時,將已合成好之 *PAN* 蒸氣由毛細管以氮氣導入樣本圈(Sample loop)中,由注入偵測器與測到之時間差和已知時間對照,並將確知為 *PAN* 的曲線下面積積分,其大小與濃度成正比。同樣之混合氣體導入在 300°C 之 NO_y 轉換器,與 *CO* 作用將 *PAN* 還原成 *NO*,經校正好之 *NO* 偵測儀量出 *NO* 絕對值。在此情況, *PAN* 還原率為 100% (Bollinger, et al., 1983)。由此可得 *PAN* 之絕對量。以 5 ml 樣本用此方法在積分儀可辨識之 *PAN* 的最低值可測量為 5 ppt,滯留時間(retention time)約為 11 min。

(二)氣象條件

觀測時間自 1992 年 3 月 13 日至 3 月 18 日,在觀測的前兩星期為連續陰雨天,光化學反應因無足夠的陽光,進行非常緩慢,經由光化學產生的懸浮微粒很少。加上連日陰雨,雨滴在沉降過程中的沖掃(scavenging)作用,帶走不少原來在大氣中的懸浮粒子。長期沖刷之情況下,大氣中懸浮微粒應當降至最低程度,這時大氣中的物質比較單純。因此這個狀況被選來當作研究都會地區光化學污染物發展的初始狀況。3 月 13 日為放晴的第一日,白天日照強溫度在 17 - 28 °C 之間,近地表風速很小,約為 2 - 5 m/s。13, 14 和 15 日三天幾乎無雲,白日陽光照射可以不受干擾地與地面污染物進行光化作用。16 日下午二時起有 4/8 至 7/8 的雲覆蓋量,且風速開始增強。17 日起,雲量增多,風速增強至 5 - 8 m/s。在觀測期間平均而言,整個臺北地區風速都很小,在臺灣大學所測到的風速,前幾日幾乎都是零。這裡採用中央氣象局臺北站每三小時一次的天氣一覽圖上風速,風向資料。觀測期間風速及風向的變化分別在圖三與圖四中表示。由於風速表示以每 2.5 ms^{-1} 為單位,所以圖中風速變化有些突然。用這些數據主要目地,是在說明當時風速極弱,污染物擴散很慢。圖四風向是以 0 到 16 分零度到 360 度。由於風速很弱,所測方向受儀器本身惰性影響,所測得風向幾乎包括所有方向。

本研究目地之一是想瞭解臺北地區光化學產生的污染物與太陽輻射的關聯如何。在臺大地表接收之太陽輻射,由於觀測結果沒有經過校正,其絕對值可能不準。如果直接採用,比較不容易掌握變化程度的大小。這裡採取比較間接的方式。大家都知道,雲,有可見光吸收的氣體及懸浮微粒等量的變化,是大氣中影響地表接收的太陽輻射的幾個重要因素。晴空無雲,污染低,懸浮微粒極少時,地表可接收到的太陽輻射可由計算求得, Demerjian 等人(1980)比較計算與實際觀測結果發現兩種方法結果幾乎一致。但當有雲,污染濃度高,或懸浮微粒極多時,計算結果會比實測所得高出許多。表示計算僅適用於極乾淨的大氣情況。本研究則特別選取可能是極乾淨的大氣情況下,量度污染物的發展。同時利用計算所得輻射結果檢驗觀測的輻射資料,以求得當時及往後數日觀測結果絕對量的變化。然後才比較污染物濃度變化與太陽輻射間的關係。下面先說明計算地表太陽輻射的方法及所得結果。

(三)地表太陽輻射通量之計算

太陽輻射是地球上萬物變化所需能量的最主要來源,在地表某特定點所測得之太陽輻射受到許多因素影響,但主要因素有下列兩點:(1)地球-太陽間距離改變;由於地球繞太陽公轉在不同時間(季節)而改變兩者之間的距離,此因素造成光子通量改變在 $\pm 3.3\%$ (Demerjian, et al., 1980) 內。(2)天頂角之改變;部分太陽輻射在大氣層頂到地表途中被大氣圈內氣體吸收,依 Beer-Lambert

WIND SPEED MARCH 1992

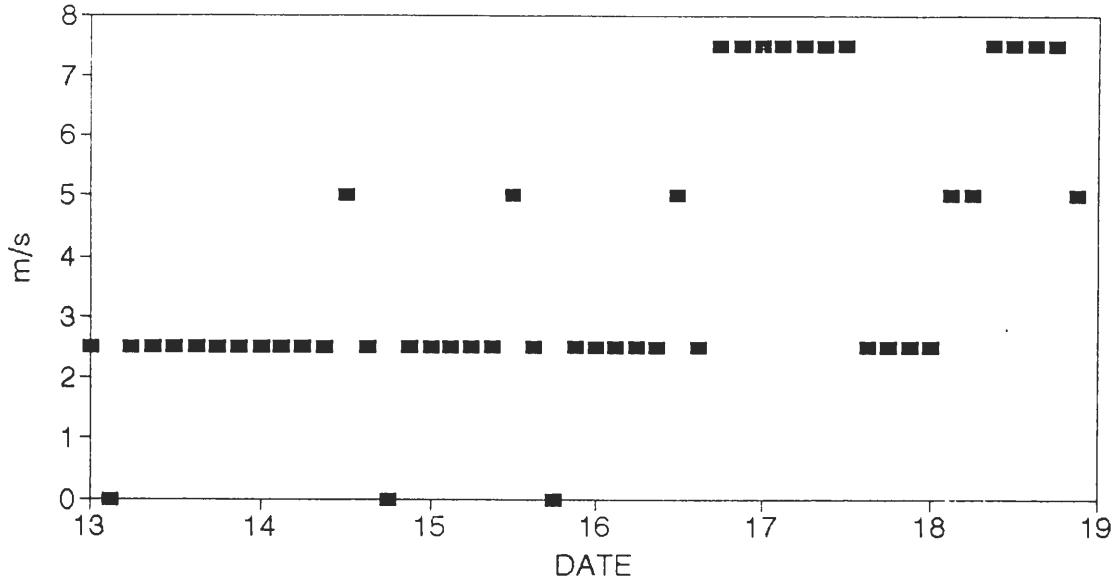


圖3 觀測期間地表所測風速之變化。

定律,吸收強弱除了氣體分子本身性質,尚包括吸收光徑長度。光徑長度則隨太陽至所測地點天頂角而改變。天頂角改變原因:一因地球自轉軸與公轉黃道面間夾角使得不同季節,太陽直射地球區域改變,使得同一地點同一時刻天頂角不同。另一為在同一天中早晚時刻不同太陽所在天頂角亦不同;此外其它因素,如懸浮微粒,雲等存在亦影響地表測得輻射通量之大小。本文重點在研究台北地區光化污染物日變化情形及污染物濃度與輻射強度之不同關聯。

可見光及紫外光為地表引起光化學反應之主要能源。Demerjian等人(1980)假設無雲情況下,計算太陽直射赤道時各個不同天頂角下,在地表接受收到不同波段之光子分布。並推算不同季節,不同時刻在不同緯度所得天頂角大小。本研究即利用Demerjian等人研究結果,計算在無雲情況下,在地表接受太陽入射輻射強度隨時間變化。觀測之第一日,3月13日,無雲,弱風且由於觀測日前數日連續降雨,空氣中懸浮微粒數降至最低,假設這是能找到最理想狀況,以此日為基準。由查Demerjian等人所列表得3月1日及4月1日,北緯20及30°天頂角變化情形。對照Demerjian等人研究結果由內插法得台北,北緯25°,3月13日每半小時天頂角變化,列於表1.再查表內插可得在不同時間所得在不同波段光子數,乘上每個光子所具有之能量,為每時段各波段所具有之輻射能量,見表2.其和即為所得地表在不同時段之可見光部份輻射能量。波長比700 nm長的光,因能量太低,無法引起化學反應,在一般光化學研究上,均只考慮波長短於700 nm的部份。因為 NO_2 光分解是導至對流層中臭氧, PAN 生成的必要過程,想要進一步研究這兩種光化污染物的變化時,考慮的波段更短, ≤ 420 nm.圖五分別顯示計算所得(1) 290 - 700 nm 輻射能量和, (2) 290 - 420

WIND DIRECTION MARCH 1992

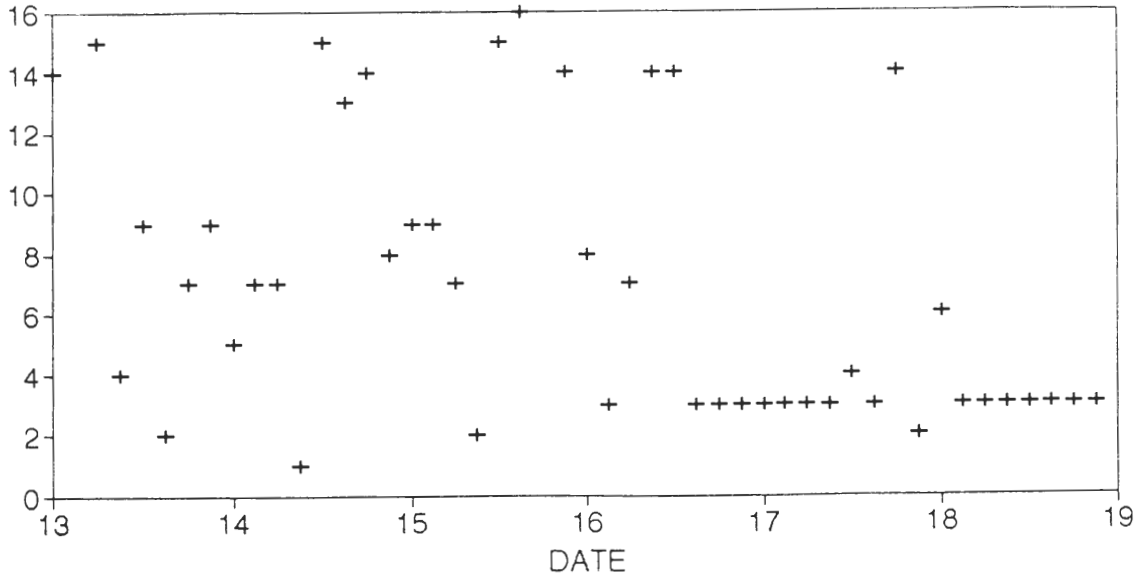


圖4 觀測期間地表所測風向之變化。

表1 3月13日北緯25度計算天頂角隨時間之變化。

Time	MAR.1 20° N	APR.1 20° N	MAR.13 20° N	MAR.1 30° N	APR.1 30° N	MAR.13 30° N	MAR.13 25° N
6:00	90.	88.5	89.35	90.	87.2	88.78667	89.06833
6:30	85.7	81.5	83.88	87.5	81.4	84.85667	84.36833
7:00	78.8	74.4	76.89333	81.1	74.9	78.41333	77.65333
7:30	72.	67.4	70.00667	74.9	68.5	72.12667	71.06667
8:00	65.2	60.3	63.07667	68.8	62.1	65.89667	64.48667
8:30	58.6	53.4	56.34667	62.9	55.8	59.82333	58.085
9:00	52.3	46.4	49.74333	57.4	49.6	54.02	51.88167
9:30	46.2	39.7	43.38333	52.2	43.8	48.56	45.97167
10:00	40.5	33.2	37.33667	47.5	38.2	43.47	40.40333
10:30	35.5	26.9	31.77333	43.5	33.3	39.08	35.42667
11:00	31.4	21.3	27.02333	40.3	29.3	35.53333	31.27833
11:30	28.6	17.2	23.66	38.4	26.5	33.24333	28.45167
12:00	27.7	15.5	22.41333	37.7	25.5	32.41333	27.41333

nm 能量和, 及(3) 3月13日地表接收之輻射能量。基本上, 若不理會絕對量的大小, (1)與(2)的變化幾乎一致, 而(3)與前兩者的差別主要在於太陽剛出來, 及快下去的時段, 很可能因為實測地點附近建築物影響, 使得太陽位置必須高過某一角度, 輻射儀方才接受到。

表2 計算3月13日理想狀況下,台北地區每半小時地表接收之輻射量。

wave length (nm)	energy	Radiation Flux ($kj\ cm^{-2}\ s^{-1}$)						
		6:00	6:30	7:00	7:30	8:00	8:30	
292.5	6.82E-22	0	0	0	0	0	0	
297.5	6.7E-22	0	0	0	0	0	3.82E-11	
302.5	6.59E-22	0	1.32E-11	7.33E-11	2.36E-10	1.1E-09	2.49E-09	
307.5	6.48E-22	2.92E-11	2.46E-10	8.42E-10	3.68E-09	1.06E-08	1.91E-08	
312.5	6.38E-22	1.29E-10	1.61E-09	6.38E-09	2.04E-08	4.26E-08	6.66E-08	
317.5	6.28E-22	4.24E-10	4.82E-09	1.78E-08	4.52E-08	8.01E-08	1.15E-07	
322.5	6.18E-22	1.02E-09	9.82E-09	3.29E-08	7.31E-08	1.19E-07	1.62E-07	
327.5	6.09E-22	2.29E-09	1.94E-08	5.93E-08	1.22E-07	1.88E-07	2.49E-07	
332.5	6E-22	3.25E-09	2.54E-08	7.21E-08	1.41E-07	2.1E-07	2.74E-07	
337.5	5.91E-22	3.75E-09	2.81E-08	7.7E-08	1.47E-07	2.15E-07	2.77E-07	
342.5	5.82E-22	4.36E-09	3.23E-08	8.73E-08	1.64E-07	2.37E-07	3.03E-07	
347.5	5.74E-22	4.54E-09	3.35E-08	9.02E-08	1.68E-07	2.4E-07	3.04E-07	
352.5	5.66E-22	5.27E-09	3.88E-08	1.04E-07	1.94E-07	2.75E-07	3.47E-07	
357.5	5.58E-22	4.91E-09	3.63E-08	9.8E-08	1.81E-07	2.56E-07	3.2E-07	
362.5	5.5E-22	5.49E-09	4.09E-08	1.11E-07	2.04E-07	2.85E-07	3.55E-07	
367.5	5.43E-22	6.71E-09	5.07E-08	1.39E-07	2.55E-07	3.54E-07	4.38E-07	
372.5	5.35E-22	6.14E-09	4.65E-08	1.28E-07	2.33E-07	3.21E-07	3.96E-07	
377.5	5.28E-22	6.89E-09	5.25E-08	1.45E-07	2.63E-07	3.6E-07	4.42E-07	
382.5	5.21E-22	5.75E-09	4.4E-08	1.22E-07	2.2E-07	2.99E-07	3.65E-07	
387.5	5.15E-22	6.25E-09	4.87E-08	1.37E-07	2.45E-07	3.3E-07	4.01E-07	
392.5	5.08E-22	6.51E-09	5.09E-08	1.44E-07	2.54E-07	3.42E-07	4.13E-07	
397.5	5.02E-22	7.9E-09	6.23E-08	1.77E-07	3.12E-07	4.16E-07	5E-07	
402.5	4.95E-22	9.47E-09	7.51E-08	2.14E-07	3.74E-07	4.96E-07	5.96E-07	
407.5	4.89E-22	1.07E-08	8.51E-08	2.44E-07	4.23E-07	5.59E-07	6.69E-07	
412.5	4.83E-22	1.13E-08	9.07E-08	2.61E-07	4.49E-07	5.91E-07	7.04E-07	
417.5	4.78E-22	1.15E-08	9.27E-08	2.68E-07	4.6E-07	6E-07	7.11E-07	
425	4.69E-22	2.28E-08	1.85E-07	5.38E-07	9.09E-07	1.18E-06	1.39E-06	
435	4.58E-22	2.36E-08	1.94E-07	5.67E-07	9.41E-07	1.21E-06	1.42E-06	
445	4.48E-22	2.74E-08	2.27E-07	6.69E-07	1.1E-06	1.4E-06	1.63E-06	
455	4.38E-22	3.08E-08	2.56E-07	7.53E-07	1.23E-06	1.56E-06	1.81E-06	
465	4.29E-22	3.14E-08	2.63E-07	7.81E-07	1.26E-06	1.59E-06	1.84E-06	
475	4.2E-22	3.22E-08	2.71E-07	8.07E-07	1.29E-06	1.61E-06	1.86E-06	
485	4.11E-22	3.14E-08	2.68E-07	8.02E-07	1.27E-06	1.59E-06	1.83E-06	
495	4.03E-22	3.12E-08	2.68E-07	8.06E-07	1.27E-06	1.57E-06	1.81E-06	
505	3.95E-22	3.02E-08	2.65E-07	8.07E-07	1.27E-06	1.58E-06	1.81E-06	
515	3.87E-22	2.96E-08	2.6E-07	7.95E-07	1.24E-06	1.54E-06	1.76E-06	
525	3.8E-22	2.87E-08	2.57E-07	7.95E-07	1.24E-06	1.54E-06	1.76E-06	
535	3.73E-22	2.73E-08	2.5E-07	7.84E-07	1.22E-06	1.51E-06	1.73E-06	
545	3.66E-22	2.61E-08	2.41E-07	7.62E-07	1.19E-06	1.46E-06	1.67E-06	
555	3.59E-22	2.52E-08	2.36E-07	7.52E-07	1.17E-06	1.45E-06	1.65E-06	
565	3.53E-22	2.43E-08	2.32E-07	7.46E-07	1.17E-06	1.44E-06	1.64E-06	
575	3.47E-22	2.35E-08	2.29E-07	7.47E-07	1.17E-06	1.44E-06	1.65E-06	
590	3.38E-22	4.87E-08	4.7E-07	1.52E-06	2.35E-06	2.89E-06	3.29E-06	
610	3.27E-22	4.78E-08	4.63E-07	1.5E-06	2.31E-06	2.83E-06	3.22E-06	
630	3.16E-22	5.27E-08	4.87E-07	1.53E-06	2.31E-06	2.8E-06	3.17E-06	
650	3.07E-22	5.94E-08	5.19E-07	1.57E-06	2.34E-06	2.81E-06	3.17E-06	
670	2.98E-22	6.43E-08	5.42E-07	1.6E-06	2.34E-06	2.81E-06	3.16E-06	
690	2.89E-22	6.76E-08	5.53E-07	1.6E-06	2.31E-06	2.74E-06	3.07E-06	

三、結果與討論

選取此個案原因除了為取得一個乾淨的初始點外,另一原因是在求其他物理變數的影響為

續表2 計算3月13日理想狀況下,台北地區每半小時地表接收之輻射量。

9:00	9:30	10:00	10:30	11:00	11:30	12:00
0	0	0	0	0	0	0
1.63E-10	3.62E-10	5.87E-10	9.11E-10	1.19E-09	1.39E-09	1.46E-09
4.82E-09	7.72E-09	1.08E-08	1.37E-08	1.61E-08	1.76E-08	1.81E-08
2.99E-08	4.07E-08	5.11E-08	5.93E-08	6.6E-08	7E-08	7.15E-08
9.13E-08	1.14E-07	1.34E-07	1.49E-07	1.61E-07	1.63E-07	1.7E-07
1.48E-07	1.76E-07	2E-07	2.17E-07	2.31E-07	2.38E-07	2.41E-07
2E-07	2.32E-07	2.6E-07	2.79E-07	2.92E-07	3E-07	3.03E-07
3.01E-07	3.43E-07	3.79E-07	4.02E-07	4.21E-07	4.31E-07	4.35E-07
3.27E-07	3.68E-07	4.03E-07	4.26E-07	4.44E-07	4.54E-07	4.57E-07
3.27E-07	3.65E-07	3.98E-07	4.19E-07	4.35E-07	4.45E-07	4.48E-07
3.54E-07	3.94E-07	4.27E-07	4.49E-07	4.66E-07	4.75E-07	4.78E-07
3.54E-07	3.92E-07	4.24E-07	4.44E-07	4.6E-07	4.69E-07	4.72E-07
4.01E-07	4.43E-07	4.77E-07	4.99E-07	5.16E-07	5.26E-07	5.29E-07
3.69E-07	4.06E-07	4.36E-07	4.55E-07	4.7E-07	4.79E-07	4.81E-07
4.08E-07	4.47E-07	4.79E-07	5E-07	5.15E-07	5.24E-07	5.27E-07
5.01E-07	5.46E-07	5.83E-07	6.08E-07	6.28E-07	6.39E-07	6.42E-07
4.5E-07	4.91E-07	5.24E-07	5.45E-07	5.62E-07	5.71E-07	5.73E-07
5.01E-07	5.44E-07	5.78E-07	6E-07	6.18E-07	6.27E-07	6.3E-07
4.13E-07	4.48E-07	4.76E-07	4.93E-07	5.07E-07	5.14E-07	5.16E-07
4.52E-07	4.88E-07	5.18E-07	5.36E-07	5.51E-07	5.59E-07	5.61E-07
4.64E-07	5.01E-07	5.31E-07	5.47E-07	5.6E-07	5.68E-07	5.7E-07
5.59E-07	6.03E-07	6.39E-07	6.58E-07	6.73E-07	6.81E-07	6.84E-07
6.67E-07	7.16E-07	7.55E-07	7.81E-07	8.01E-07	8.12E-07	8.15E-07
7.45E-07	7.99E-07	8.43E-07	8.69E-07	8.89E-07	9E-07	9.04E-07
7.79E-07	8.35E-07	8.81E-07	9.07E-07	9.27E-07	9.38E-07	9.42E-07
7.88E-07	8.42E-07	8.85E-07	9.1E-07	9.3E-07	9.41E-07	9.45E-07
1.53E-06	1.63E-06	1.72E-06	1.76E-06	1.8E-06	1.82E-06	1.83E-06
1.56E-06	1.66E-06	1.74E-06	1.78E-06	1.82E-06	1.84E-06	1.84E-06
1.79E-06	1.89E-06	1.98E-06	2.03E-06	2.07E-06	2.09E-06	2.09E-06
1.98E-06	2.1E-06	2.2E-06	2.25E-06	2.3E-06	2.32E-06	2.33E-06
2E-06	2.12E-06	2.21E-06	2.27E-06	2.31E-06	2.33E-06	2.34E-06
2.01E-06	2.13E-06	2.22E-06	2.28E-06	2.32E-06	2.34E-06	2.35E-06
1.98E-06	2.09E-06	2.17E-06	2.22E-06	2.26E-06	2.28E-06	2.29E-06
1.95E-06	2.05E-06	2.13E-06	2.18E-06	2.22E-06	2.24E-06	2.25E-06
1.96E-06	2.07E-06	2.15E-06	2.2E-06	2.24E-06	2.26E-06	2.27E-06
1.9E-06	2E-06	2.08E-06	2.13E-06	2.15E-06	2.18E-06	2.19E-06
1.9E-06	2E-06	2.08E-06	2.12E-06	2.16E-06	2.18E-06	2.19E-06
1.87E-06	1.96E-06	2.04E-06	2.08E-06	2.12E-06	2.14E-06	2.15E-06
1.8E-06	1.9E-06	1.97E-06	2.01E-06	2.05E-06	2.06E-06	2.07E-06
1.78E-06	1.88E-06	1.95E-06	1.99E-06	2.03E-06	2.05E-06	2.05E-06
1.77E-06	1.86E-06	1.93E-06	1.98E-06	2.01E-06	2.03E-06	2.04E-06
1.78E-06	1.87E-06	1.94E-06	1.98E-06	2.02E-06	2.04E-06	2.04E-06
3.54E-06	3.71E-06	3.84E-06	3.93E-06	4E-06	4.04E-06	4.05E-06
3.46E-06	3.63E-06	3.73E-06	3.87E-06	3.93E-06	3.97E-06	3.98E-06
3.41E-06	3.48E-06	3.48E-06	3.53E-06	3.67E-06	3.74E-06	3.76E-06
3.4E-06	3.55E-06	3.67E-06	3.75E-06	3.81E-06	3.85E-06	3.86E-06
3.38E-06	3.54E-06	3.65E-06	3.73E-06	3.79E-06	3.82E-06	3.83E-06
3.29E-06	3.43E-06	3.55E-06	3.61E-06	3.65E-06	3.68E-06	3.69E-06

最低,由此探討光化學可能發展的程度。如前所述,對流層近地表臭氧生成主要是由 NO_2 光解,



配合反應(3)生成。在大氣中尚有其它作用會存在,如

Radiation, March 13, 1992

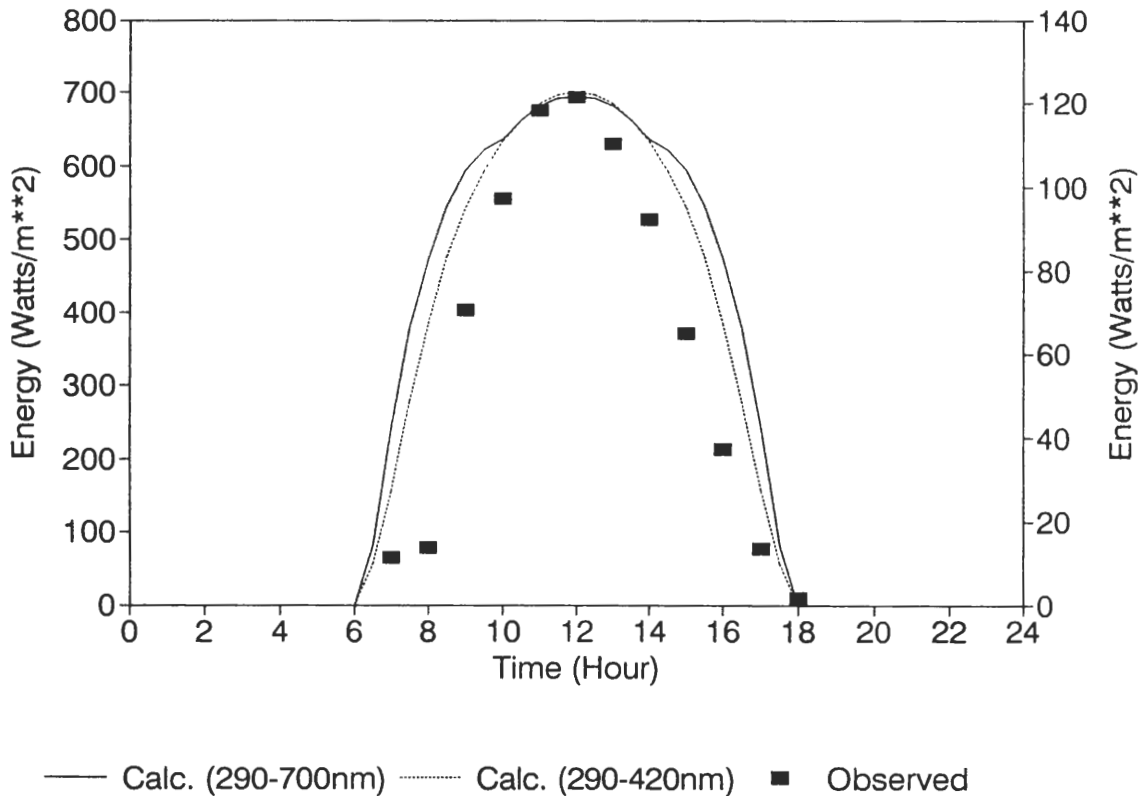
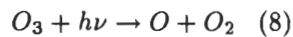


圖5 3月13日觀測所得,及假設理想狀況下,分別計算地表接收太陽290 - 700 nm和290 - 420 nm 輻射隨時間之變化。



反應(8)與乾沉降同為 O_3 主要消耗方式,所以不但生成需太陽輻射,部分消耗過程亦需太陽輻射。非常乾淨的大氣所含氮的氧化物量很少,因此白天並無太多臭氧生成,同時,因 NO 很少,所以反應(7)的消耗方式較不重要。但反應(8)隨太陽輻射增強而變快,所以 O_3 在下午可能會略減,到夜間不但生成方式停止,消耗方式也近乎停止,臭氧又慢慢恢復平常量。由文獻得知,在許多背景地區觀測(Oltmans, 1981; Singh, et al., 1978)發現臭氧在乾淨大氣日夜變化很弱。即使有,應在太陽剛出來那段時間最高,在下午會達到最低。極大與極小相差在2~5 ppb內,無明顯日夜變化。

另由於大尺度運動隨不同季節有很大差異,臭氧值隨不同季節有很大不同。例如在近北極Barrow (71 °N) 觀測所得,以1~3月最高,4~9月差不多,都略低(Oltmans, 1981)。冬季再度上升;夏威夷Mauna Loa (19.5 °N)則在3~5月最高,夏末秋初最低,冬季慢慢上升;而南半球變化亦以夏秋最低,冬春較高。在Mauna Loa所測得季節性之最高最低值,同時在地表及平流層發生,暗示此兩地區臭氧有某種相關。很可能與中緯度20 - 50°N平流層所處位置最低之季節性有關

(Johnson et al., 1990; Oltmans, 1981; Singh et al., 1978)。

本研究觀測日期為1992年3月13日至3月18日，圖六表示各日臭氧，PAN及太陽輻射通量之變化。比較相近緯度的夏威夷Mauna Loa (19.5°N) (非常乾淨地區)，在三月所得臭氧背景值為30 ppb左右，而在40°N的Fritzpeak所得平均為35 ppb左右，且有很強之日夜變化，此區域可能受附近污染源影響。稍晚季節，在四月中，由船隻從10°S至50°N觀測所得的結果，在25°N的臭氧值為25 - 30 ppb (Johnson et al., 1990)。由此推估，本地初春時臭氧背景值應在30至35 ppb左右。在不受污染源影響下應無太大的日夜變化。而圖六顯示在輻射強時臭氧及PAN均有很強之日夜變化。太陽下山後臭氧濃度驟減，最低降至20 ppb左右。在台北夜間所測得最低為20 ppb，比上述所推測低，主要原因為觀測所在地近交通繁忙地區，在太陽輻射消失後，仍有NO持續不斷排放，而經反應(7)快速消耗臭氧所致。

PAN與臭氧同為光化反應產生的次生產物，PAN產生方式在簡介中以說明。PAN與臭氧不同處，對流層臭氧有許多來源，一般情況下均維持一定量，亦即所謂的背景值。PAN是有機物，氮氧化物照光才產生。熱分解使得PAN在常溫下經過2至3小時即消耗殆盡。在無足夠先趨物質或長時間缺乏光照，PAN量均很低。在墾丁，蘭嶼觀測就時有低於本儀器測量最低值， ≤ 5 ppt，發生。雖然如前所述，PAN若有機會被傳至低溫處，生命期變長，可經由長程傳送遠方，作為探討氣團來源的指標之一。本研究因觀測地點，本身即位處污染嚴重區域的一部份，在此不考慮傳送問題，重點在於PAN，臭氧與太陽輻射之關係。

輻射量計算結果顯示，在3月13日無雲情況下，正午約有700 $Watts/m^2$ 的能量到達地表。其變化情形與觀測所得相似。這裡只比較第一日結果，在相同的客觀情況下，往後數日之輻射應與第一日之變化相似。但所得結果並非如此，除第二、三、四日與第一日相似，往後數日下降更多。雲是最重要的影響因素。由觀測發現，16日下午二時起有雲，測得輻射量亦隨之迅速下降。之後兩日雲層增厚，所測得輻射量也大不如前。正午時分別只有原先的60%及25%左右。同時，光化學產生的懸浮微粒，氣態污染物如 NO_2 ， SO_2 ，有機化合物等，也在日漸累積。這些物質對光的吸收及散射都集中在短波處 (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986)，Larson等人(1984)就曾在洛杉磯比較乾淨及污染物極高的情形，發現污染嚴重情況下，懸浮微粒和氣體污染物都增加許多，對太陽輻射都會影響，而其中以懸浮微粒增加所導致的效果最為顯著。依此類推，在這段觀測期間，除開雲的影響外，污染物的累積也是個很重要的因素。

白天在台北觀測，顯示所得光化產物結果受附近直接排放的汽車廢氣影響很大。表3.列出觀測期間每日臭氧及PAN極大、極小、平均值、發生時間及濃度值。在第一和二日太陽輻射很強時，臭氧及PAN之變化亦隨之升高；在後數日，由於風速很弱，氣體擴散不易，直接排放的污染物，光化產物以及懸浮微粒均會逐漸累積，配合雲量日漸增多，地表接受之輻射降低，臭氧和PAN的量均降，尤以PAN較為明顯。由觀測臭氧和PAN之量顯示受輻射影響很大，兩物種最大值均發生在正午附近，且極大值幾乎同時發生；同時，它們的極大值發生時間，僅略落後於輻射之極大值發生時間。此結果顯示二者為新鮮之污染產物，其先趨反應物 (precursor) 可能來自於公館附近來往車輛排出之 NO_x 及有機物，經光化作用產生。第一和二日所得臭氧最高值分別在140 ppb及150 ppb左右，小時平均結果顯示污染物濃度很高，值得警惕。初始兩日化學物質變化與輻射量變化有相當顯著的相關，但從第三日起，其差異開始變大。其主要原因可能為觀測所得輻射量是總量，但在臭氧，PAN生成最重要的反應 - NO_2 光解 (反應6)，僅需短於420 nm波長的光。是以應比較420 nm以下之輻射量和與化學物質之變化，而非總量與化學物質相比。全輻射量之變化與

NTU, TAIPEI

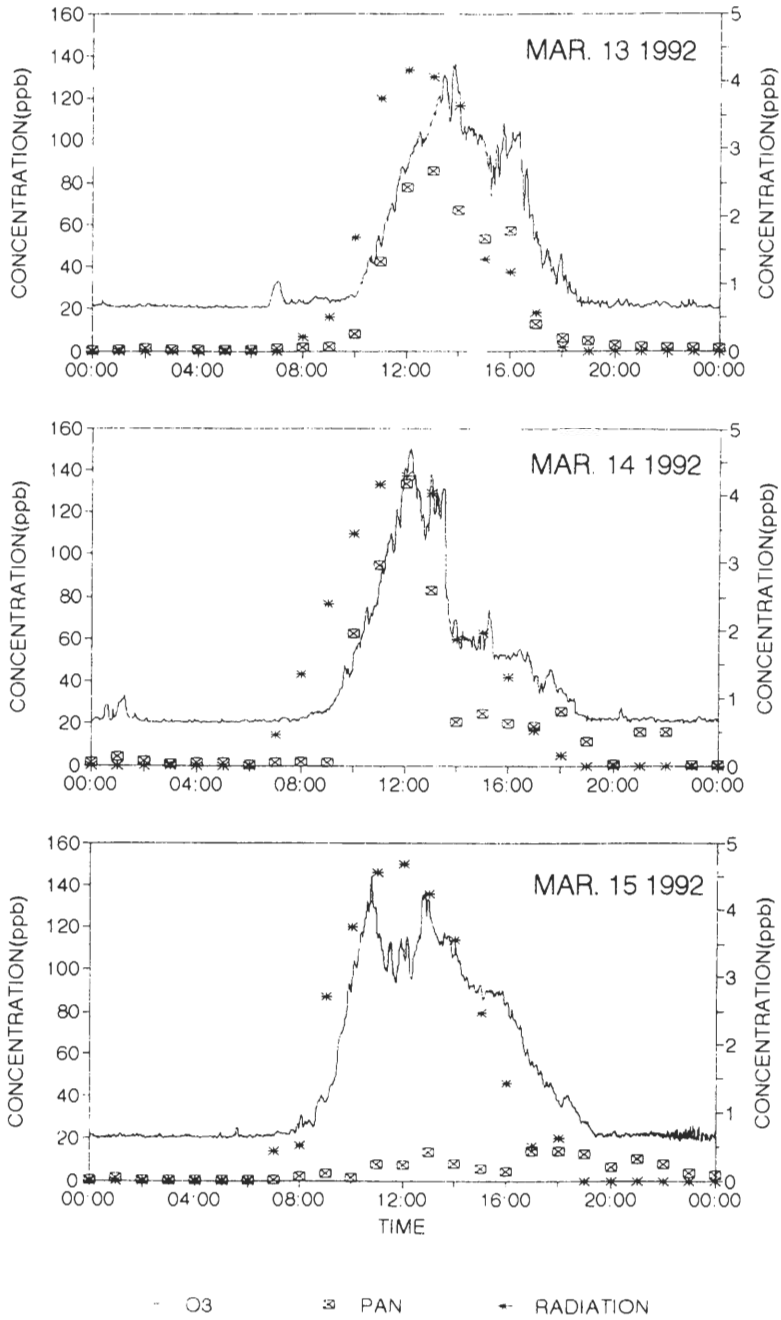


圖 6a 觀測期間臭氧, PAN, 和輻射隨時間之變化; 臭氧用左側縱座標, PAN 用右方縱座標, 輻射單位為任意。

NTU, TAIPEI

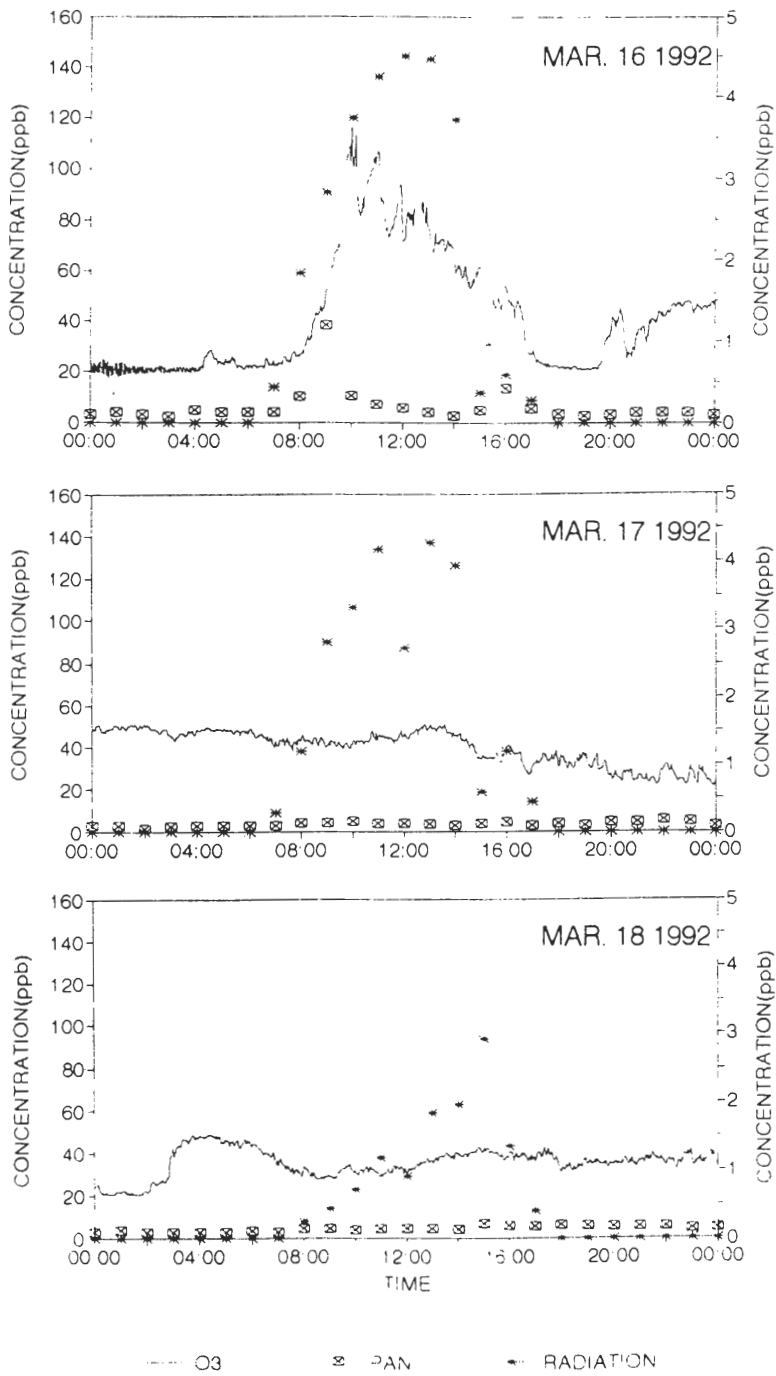


圖6b 觀測期間臭氧, PAN, 和輻射隨時間之變化; 臭氧用左側縱座標, PAN用右方縱座標, 輻射單位為任意。

表3a 每日臭氧之平均值,極大值,及極小值

Date	平均值 (ppb)	極大值 (ppb)	極大 發生時間	極小值 (ppb)	極小 發生時間
3/13	42.3	136.9	13:50	19.9	23:40
3/14	41.2	150.9	12:11	20.1	04:49
3/15	48.7	144.2	10:45	18.5	23:45
		136.5	12:50		
3/16	43.2	116.2	09:57	17.4	00:43
3/17	40.0	51.2	12:48	21.2	23:54
3/18	35.7	49.3	04:19	20.8	01:43

表3b 每日PAN之平均值,極大值,及極小值

Date	平均值 (ppb)	極大值 (ppb)	極大值 發生時間	極小值 (ppb)	極小值 發生時間
3/13	0.55	2.67	13:00	0.03	03:00
				0.03	04:00
				0.03	05:00
3/14	0.69	4.17	12:00	0.02	06:00
3/15	0.17	0.44	13:00	0.01	06:00
		0.46	18:00		
3/16	0.20	1.20	09:00	0.08	03:00
3/17	0.12	0.18	10:00	0.05	02:00
3/18	0.15	0.23	15:00	0.10	07:00

短波輻射量變化並非線性關係。由於輻射穿過之大氣中多數物質在短波處吸收,由簡單的計算可知,若因光徑或物質量增減改變輻射量時,短波處改變較長波要強。吾人測得總輻射量改變不大,但真正影響光化反應之部份可能減少許多,由於儀器本身限制,目前無法證實此推論。在未來欲進一步研究大氣中光化學變化,高解析度,10 nm或更好,是必需的。本文僅就研究方法及觀測結果探討,進一步與光化學模式之比較正在研究中。更進一步就可以研究不同氣象因子對污染物濃度變化之影響。

四、結論

觀測結果顯示,晴空靜風情況下,臭氧、PAN和入射輻射有相當不錯的相關現象。輻射減弱時,污染物量亦下降。表示光化學是導致污染物增加的主要原因之一。化學物質下降量與輻射改變量並非呈線性關係。進一步要詳細研究輻射與化學物質變化間的關係,則高解析度之輻射儀,是不可或缺的。

誌謝

本文作者們感謝臺大大氣系吳清吉教授提供寶貴意見,助理丁淑玲小姐打字。研究經費來自國科會計畫: NSC80-0202-M002-31。

參考文獻:

- Bollinger, M. J., R. E. Sievers, D. W. Fahey, and F. C. Fehsenfeld, 1983: Conversion of nitrogen dioxide, nitric acid, and n-propyl nitrate to nitric oxide by gold-catalyzed reduction with carbon monoxide. *Anal. Chem.*, 55, 1980-1986.
- Crutzen, P., 1979: The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 7, 443-472.
- Demerjian, K. L., K. L. Schere, and J. T. Peterson, 1980: Theoretical estimates of actinic (spherically integrated) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 10, 369.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, Jr., J. N., 1986: Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques. John Wiley & Sons, Inc. New York.
- Griggs, M., 1968: Absorption coefficients of ozone in the ultraviolet and visible regions. *J. Chem. Phys.*, 49, 857.
- Hendry, D. G. and R. A. Kenley, 1979: Atmospheric Chemistry of peroxyacetyl nitrate in **Nitrogenous Air Pollutants**. D. Grosjean Ed. Ann Arbor Science Publisher, Ann Arbor, Michigan.
- Hov, O., 1984: Modelling of the long range transport of Peroxyacetyl Nitrate to Scandinavia. *J. Atmos. Chem.*, 1, 187.
- Johnson, J. E., R. E. Gammon, J. Lasen, T. S. Bates, S. J. Oltmans, and J. C. Farmer, 1990: Ozone in the marine boundary layer over the Pacific and Indian Oceans: latitudinal gradients and diurnal cycles. *J. Geophys. Res.*, 95, 11847-11856.
- Larson, S., G. Cass, K. Hussey, and F. Luce, 1984: "Visibility model verification by image processing techniques." Final report to State of California Air Resources Board under Agreement A2-077-32.
- Liu, S. C., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Parrish, D. D., Williams, E. J., Fahey, D. W., Huebler, G., and Murphy, P. C., 1987: Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions. *J. Geophys. Res.*, 92, 4191-4207.
- Nielsen, T., Hansen, A. M., and Thomsen, E. L., 1982: A convenient method for the preparation of pure standards of peroxyacetyl nitrate for atmospheric analysis. *Atmospheric Environment*, 16, 2447-2450.
- Oltmans, Samuel J., 1981: Surface ozone measurements in clean air. *J. Geophys. Res.*, 86, 1174-1180.
- Penkett, S. A., and Brice, K. A., 1986: The spring maximum in photo-oxidants in the northern hemisphere troposphere. *Nature*, 319, 655-658.
- Singh, H. B., F. L. Ludwig, and W. B. Johnson, 1978: Tropospheric ozone: concentrations and variabilities in clean remote atmospheres. *Atmospheric Environment*, 12, 2185-2196.
- Singh, H. B. and P. L. Hanst, 1981: Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere: an important reservoir for nitrogen oxides. *Geophys. Res. Lett.*, 8, 941-944.
- Singh, H. B., L. J. Salas, and W. Viezee, 1986: Global distribution of Peroxyacetyl nitrate. *Nature*, 321, 588-591.

- Spicer, C. W., M. W. Holdren, and G. W. Keigley, 1983: The ubiquity of peroxyacetyl nitrate in the continental boundary layer. *Atmos. Environ.*, 17, 1055.
- Stephens, E. R., P. L. Hanst, R. C. Doerr, and W. E. Scott, 1956: Reactions of nitrogen dioxide and organic compounds in air. *Ind. Eng. Chem.*, 48, 1498.
- Tomlinson, G. H., II, 1983: Air pollutants and Forest decline. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 246A.
- Wayne, Richard P., 1991: Chemistry of atmosphere. Oxford Science Publication, New York. 2nd Edition.

Ozone and PAN Monitoring at Springtime Taipei

Kuang-Jung Hsu, Tang-Mo Tang, Shih-Chung Chou,
Ren-Chang Jiang, and Shen-Yi Yang

Department of Atmospheric Sciences
National Taiwan University

ABSTRACT

Ozone and *PAN* are the most important photochemical pollution products in most large cities. Monitoring of these two species was conducted at National Taiwan University which located in southern part of Taipei, with heavy congested area nearby, and is a typical site in metropolitan area. In this study, UV-absorption technique and gas chromatography - electron capture detector technique were used to monitor ozone and *PAN*, respectively. In order to have the cleanest atmospheric condition, the period of March 13 to March 18, 1992 was chosen. Results indicate that maxima of O_3 and *PAN* concentrations occurred around noon time. Under the condition of clear sky and very weak wind, O_3 and *PAN* can reach as high as 151 and 4.25 ppb, respectively. For the first two days, correlation between chemical variations and the changes of incoming solar radiation are strong indicating that productions of these two pollutants are photochemically dominant processes. In later days, the observed solar radiation did not vary much, but concentrations of both species were significantly lower. Since most photochemical reactions are initiated by radiation at wavelength shorter than 420 nm, while the observed radiation included the whole UV-Visible range. Shorter wavelength region is more sensitive to variations in atmospheric parameters, such as optical depth, than the longer ones. Therefore, radiometer with better resolution, of ≤ 10 nm, is necessary for studying photochemical problems.

Key Words: Ozone, PAN, air pollution.