

碳氫化合物組合與近地面臭氧生成

柳中明¹ 蔡育文¹ 左台利² 羅俊光³ 劉紹臣⁴

¹ 國立台灣大學大氣科學系

² 國立清華大學化學系

³ 國立清華大學原子科學研究所

⁴ 美國海洋與大氣總署環境研究實驗室

(中華民國八十三年四月十八日收稿；中華民國八十三年九月二十一日定稿)

摘要

本文主要希望尋找台北地區清晨6~9時間，空氣中非甲烷碳氫化合物的組成。並期望探究碳氫化合物初始組成對近地面臭氧生成的潛在影響。研究中採用清華大學研究群在1991年所收集到的資料，再經嚴謹的討論、分析、整理與組合，獲得適合光化模式使用的初始NMHC組成。然後比較台北、洛杉磯(LA)、與ADMP(美國區域酸雨沈降模式)等三類不同初始NMHC組合，經光化模式模擬，所獲得午時最高臭氧濃度的差別。台北組成中由於包含比較多的正反2丁烯成份，以致化學反應活性為LA的1.6倍，為ADMP的2.8倍，所以午時所生成累積的臭氧濃度明顯為多。在與實測值比較上，因為所使用的箱型模式未考慮垂直擴散、水平傳送與污染物持續輸入等因素，所以模擬值與實測值有相當差異。不過，重要的是：不同的NMHC初始組成，對臭氧生成確實有極大的影響，此為本文研究重點。

本文拋磚引玉，希望未來國內能對人為排放與自然界排放的揮放性碳氫化合物成份，與NMHC/NO_x比例，能有更深入與廣泛的觀測數據。本文另外也探究本地高水汽含量對臭氧生成的影響，結果才約造成至多10%的臭氧量增加，且在高污染地區影響不大，對低污染地區影響較大。未來，吾人將進一步分析本地高懸浮微粒的污染現象，所造成的近地面紫外射線減少，對臭氧生成的影響。

關鍵詞：臭氧生成、NMHC組成

一、前言

光化反應為自然界中臭氧主要來源。若臭氧生成於對流層頂之上，有助於吸收太陽輻射紫外射線部份，對地表人類與動植物生存環境具有保護作用。但若臭氧生成於近地面，則為污染物質，濃度過高就會危害動植物成長(Coffin and Stokinger,1977；Goldsmith,1986)。在城市，

近地面臭氧生成，起因於汽機車所排放的碳氫化合物與氮氧化物，配合適當氣象環境，經充份之光化反應所生成。基本上，可以下列反應式表示：



NMHC(非甲烷碳氫化合物)， $NO_x(NO + NO_2)$ ，M(空氣)及 $h\nu$ (紫外射線)，是構成光化空氣污染的四大要件。其中， NO_2 吸收紫外射線，光解後的裂解產物單原子氧與氧分子結合形成臭氧(O_3)，此為臭氧生成的主要反應。然而空氣中的NO，通常與 O_3 反應迅速，等於將 NO_2 光解所生成的 O_3 ，再還原成氧分子，而使得 O_3 在空氣中不能累積。但是NMHC卻能將NO及時轉換成 NO_2 ，一方面增加 NO_2 光解後形成 O_3 的機會，另一方面減少空氣中的NO，避免NO與 O_3 的直接反應，如此 O_3 濃度不斷累積，其濃度高低即說明光化反應是否充裕(Seinfeld,1986)。當然， $[O_3]$ 就成為光化空氣污染的指標。 $[]$ 代表化學物質的濃度。

NMHC在光化空氣污染過程中，扮演重要的角色，直接影響 O_3 生成的量，同時也是生成其他光化污染物[如PAN(Peroxy acetyl nitrate)、PPN(Peroxy proxyl nitrate)等]的主要來源。不過，NMHC對光化空氣污染生成 O_3 的影響，一直是一個未研究清楚的課題。因為NMHC所包含的組成份繁多，其中各個的反應活性、化學結構皆不一致。Hampton et al.(1982,1983)曾分析汽機車廢氣，發現400多種碳氫化合物；植物排放的天然碳氫化合物也相當多(Altshuller,1983；Anastasi,et al.,1991)；人為及天然排放碳氫化合物超過1000多種，各有不同的化學反應方式，生命期可從幾個小時到幾個月(Singh and Zimmerman,1990)，這使整個大氣的化學反應極其複雜。Lin et al.(1988)即指出臭氧的生成和NMHC成份、 $NMHC/NO_x$ 值、CO、 CH_4 、天然碳氫化合物等呈非線性相關。

由於NMHC成份相當繁多，且有不同化學活性，因此實地採樣分析相當困難。國外研究起步較早，Singh et al.(1985)分析全美空氣中芳香族的組成分佈；Isidoror et al.(1983)測量俄羅斯列寧格勒地區NMHC成份；Sexton and Westberg (1984)比較城市與鄉村地區 C_2-C_{10} NMHC成份之不同；Nelson and Qulgey(1982)提出澳洲雪梨的測量結果。Black and High(1977),Jackson(1978)曾分析無裝觸媒轉換器與裝觸媒換器的車輛，發現因裝觸媒轉換器而使得廢氣中 C_2H_2 (acetylene, 乙炔)所佔比例減少(7.9%到2.2%)，且烷族(Paraffins)、烯族(Olefins)、芳香族(Aromatics)比例從(33.4%、26.6%、32.1%)變成(56.5%、15.5%、26.2%)。 C_2H_2 與烯族、芳香族所佔比例減少，意味空氣中NMHC反應活性將降低。Lonneman et al.(1986)分析1970年和1982年汽機車在林肯隧道所排放廢氣，烷族、烯族、芳香族與 C_2H_2 比例分別是(42.6%、20.5%、30.6%、6.3%)與(39.1%、21.8%、35.3%、3.7%)。在1982年大部份是裝觸媒轉換器的車子，但在1970年則相反。可以發現從1970年到1982年，因裝觸媒轉換器車子較多，而導致 C_2H_2 減少(6.3%到3.7%)，和Black and High (1977),Jackson (1978)的結論類似。但1982年烷族卻變得較1970年為少，而烯族、芳香族所佔比例卻較1970年為大。這是因裝觸媒轉換器車子之汽油燃料成份改變的原因。通常裝觸媒轉換器的車子，需要無鉛汽油，但為使辛烷值(octane rates)不致太低，芳香族含量常較含鉛汽油為高，再經不完全燃燒才出現上述情形(Lonneman et al.,1986)。台灣地區二行程與四行程機車數量相當驚人，因此汽油經不完全燃燒所放出的烯族、芳香族比例應較國外嚴重。此外，詹(1992)指出國內油品成份芳香族含量較國外為高(國內為35%，國外為29%)，可能導致空氣中芳香族濃度較國外為高。另蔣(1991)、吳(1990)也曾分析空氣中PAHS(Polycyclic

Aromatic Hydrocarbons)的成份。左等(1991)用長光徑(FTIR)分析法分析機車廢氣成份,發現二行程機車所排放苯(benzene)、乙烯(ethene)及甲苯(toluene),大多較四行程為高,顯見本地NMHC成份可能和國外不同。

柳與盧(1991)運用箱型光化程式,嘗探討NMHC初始組成對午時生成臭氧濃度的影響。當時使用ADMP(美國區域酸雨沈降模式,1987)所採納的初始NMHC組成,並與LA(美國洛杉磯;Leone and Seinfeld,1985)的初始NMHC組成相比較。結果發現

- (1) 運用不同初始(清晨6~9時平均狀態)NMHC組成,所估算得之午時臭氧等值線圖(Ozone Isopleth),在定性上非常類似。即當初始 $[NMHC] / [NO_x] < 15$,午時臭氧濃度隨著 $[NO_x]$ 遞減,但隨著 $[NMHC]$ 遞增。 $[X]$ 代表X化學物質的濃度。 $[NMHC]$ 的單位為ppbc, $[NO_x]$ 的單位為ppbv。
- (2) 依Lin et al. (1988)所定義之NMHC反應活性,即為各別NMHC與OH之反應速率,經各NMHC濃度乘上碳數加權後計算之總合。可得LA NMHC之反應活性為ADMP之1.75倍,同時午時估算得之臭氧濃度約為ADMP所估算得之1.2~1.8倍。

顯然汽機車所排放之非碳氫化合物,若果化學反應活性愈強,愈有利於當地臭氧光化生成與累積,那麼到底台北地區的NMHC組成成份如何?本研究結合清大研究群,在大台北地區實地進行空氣採樣,並分析空氣中NMHC的組成。不過實地採樣觀測的結果,並非是很理想。因此吾人仍經過一番整理與調整後,才提出本地的代表性NMHC組成,並進一步探討其與臭氧生成的相關。研究過程中,注意到本地相對濕度經常維持在70%以上,而美國光化污染最嚴重的洛杉磯地區,相對濕度經常在30%上下,因此文中亦探討水氣含量對臭氧生成的影響。

二、碳氫化合物成份分析-實驗設計

GC(Gas Chromatography;氣相色層層析)分析法曾被廣泛的使用於城市與鄉村區域的大氣中碳氫化合物(NMHC)分析(Lonneman, et al.,1974; Westberg, et al,1974; Isidorov, et al, 1983; Sexton and Westberg, 1984; Roberts, et al,1984; Colbeck and Harrison, 1985; Yokouchi, et al,1986; Lanzerstorfer and Puxbaum, 1990),其中因對多種碳氫化合物的取樣差異及GC分析管柱(column)的選取不同,通常將碳氫化合物分成兩組, C_2-C_5 及 C_6-C_{12} 碳氫化合物。 C_2-C_5 碳氫化合物來自於天然氣,液態石油氣體,及汽車排放。而 C_4 到PAH則來自於石油精煉廠及儲存廠,還有化學工廠和車輛排放。 C_6-C_{12} 的碳氫化合物中包括苯、甲苯,多為汽油之添加物,所以在人為排放環境中,量相當高。以下分別說明清華大學所建立的分析技術。

2-1 C_2-C_5 碳氫化合物的GC分析法

低碳的碳氫化合物揮發性極高,在室溫之下很不容易找到合適的吸附劑能在採樣時將 C_2-C_5 碳氫化合物完全吸附。所以在採樣時使用不銹鋼瓶(CANISTER)做為收集樣品的工具。使用前首先須將採樣用的不銹鋼瓶抽成真空。攜帶到現場將閥打開,藉由自然壓力差使得空氣進入瓶內,約經過一分鐘後關上閥即可帶回實驗室分析。

帶回實驗室後預先將真空系統之冷凝樣品的管路，先浸泡在液態氮中，使其溫度下降，再將取樣瓶與真空系統連接；藉由真空系統抽取不銹鋼瓶中的空氣樣品，並使樣品得以流經冷凝的管路，而將碳氫化合物冷凝在管路中。移去液態氮，並加熱管路。被冷凝在管路中的碳氫化合物藉由加熱氣化，並利用氮氣攜帶氣化的樣品進入Nutech 8533 冷凝濃縮器，做第二次冷凝，使得樣品更集中在一個小區域中，然後才進入氣相層析儀分析。

本實驗所採用的是 HP 5890 氣相層析儀，配備有火燄游離偵測器 (FID ; Flame Ionization Detector)。層析儀與電腦連線，所有的溫度控制及數據處理，均可由電腦視窗顯示或進行修改。分析使用 50m × 0.53mm 氧化鋁毛細管分離管柱，可以將 C_2 - C_5 低碳的碳氫化合物做很好的分離，以便定性及定量。

氣相層析儀烘箱(OVEN)的起始溫度設定為 33°C，保持五分鐘，然後以 5°C /MIN 的升溫速率升到 200°C。使用氮氣為載體，流速保持 5.5ml/min。偵測器的溫度保持 250°C，燃料為氫氣及空氣，流速分別為 30ml/min 和 300ml/min，輔助氣體是氮氣，流速為 30ml/min。分析完畢之後，數據自動存入連線的電腦並積分。

購得之標準氣體濃度過高，需要稀釋之後才能符合需要。稀釋時首先將購得的氣體通入採樣瓶中，測量瓶內的壓力。通入氮氣稀釋，測量稀釋後的壓力。將兩次量的壓力相除即可得到稀釋的倍率。

樣品分析是由真空系統注入，所以校正曲線也是由真空系統將標準品注入，因此採用固定體積改變壓力，由波峰面積對壓力換算成的重量做圖。

儀器裝置見圖一。本系統已分別報告於廖等(1991),左等(1991),左(1993)，Liaw et al.,(1994)

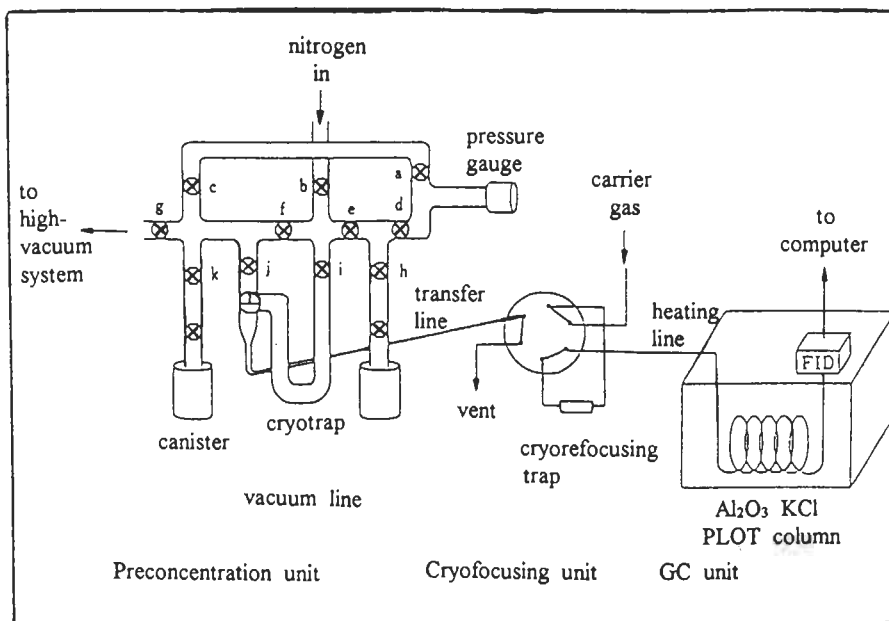


圖1 C_2 - C_5 碳氫化合物分析系統(請閱第2.1節)。

2-2 C_6-C_{12} 碳氫化合物的GC分析法

Tenax-TA對於 C_6-C_{12} 碳氫化合物有極佳的吸附力，因此使用Tenax-TA為分析 C_6-C_{12} 碳氫化合物的吸附劑。

在外徑6mm，內徑4mm，長11.5mm的pyrex玻璃管內，填充0.15g的Tenax-TA(60×80 mesh)，再於Tenax-TA之兩端塞入3mm之玻璃棉。玻璃棉必須先用丙酮清洗後，再用350℃，1小時烘乾。此取樣管用氮氣(N_2 ，100ml/min, 200℃)處理(condition)10小時。處理完畢後用parafilm封住二端開口。取樣時用取樣幫浦(Model 224-PCXR7, SKC Inc.)抽取空氣，以100ml/min的流速，抽取10分鐘。取樣完畢後，再用parafilm封住兩端，帶回實驗室分析。

首先將取樣管放入熱脫附儀(TDU；Thermal Desorption Unit)，200℃熱脫附10分鐘，再用液態氮以-90℃~-70℃，冷凝濃縮10分鐘，接著以20秒的時間迅速升溫至200℃，使得樣品能一次注入氣體層析儀中分析。研究中使用Shimadzu GC-9A來作為分析工具，其中升溫程式為37℃維持10分鐘，再以5℃/min的速度升溫至150℃，8℃/min的速度升溫至200℃之後定溫維持10分鐘。而分析用之管柱(column)為DB-1熔融矽毛細管柱30m×0.53mm，塗布膜厚1.5 μ m。DB-1毛細管柱可將 C_6-C_{12} 碳氫化合物達最佳分離，使得GC的圖譜可以明確指認各個碳氫化合物，並作精確與準確的定量。載氣(carrier gas)是 N_2 ，流速6,2ml/min。輔助氣體(make-up gas) N_2 流速50ml/min，偵測器為火燄游離式偵測器(FID)，偵測器溫度為250℃。燃燒使用的氣體是氫氣，壓力為0.6kg/cm²，空氣壓力為0.9kg/cm²。分析結果由裝製的Shimadzu CR-6A積分儀顯示，儀器裝置見圖二。

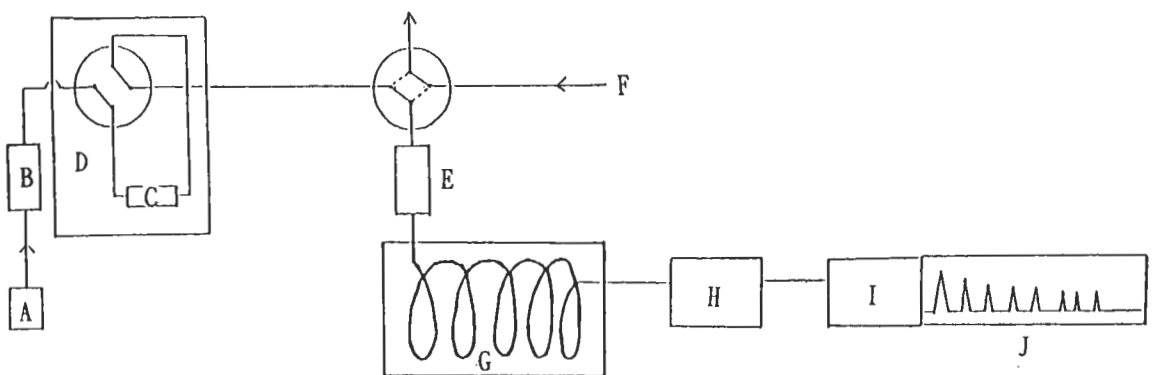


圖2 C_6-C_{10} 分析方法流程圖(請閱第2.2節) A: 脫附氮氣入口; B: 流量計; C: 脫附管(Tenax-TA); D: 熱脫附儀(TDU); E: 自製冷凝凍集管; F: 分析氮氣入口; G: 氣體層析儀(Shimadzu GC-9A); H: 火燄游離式偵測器(FID); I: 記錄器(CR-3A); J: 層析圖譜。

本系統已分別報告於楊等(1991),羅(1993),Lo et al.,(1994)。並參與美國大氣研究中心(NCAR)所舉辦之國際碳氫化合物比對實驗(International Hydrocarbon Intercomparison Experiment),所比對之成份濃度均與NCAR相近(Lo et al.,1994)。

2.3 實地觀測

清華大學研究群自民國79年起開始發展上述的GC分析法,並自79年11月起,陸續在台北市12個公園,台大大氣科學系,自強隧道,新公園門口等,共19處地點,進行採樣分析,此項工作一直延續到81年1月底。最主要的觀測都集中在80年下半年內,共獲得30個採樣資料。由於主要的測量目的為探究台北市空氣中非甲烷碳氫化合物的組成成份,所以採機動性作法,並不考慮特定大氣狀況,時間或地點。觀測時間也因此拖得很長,但涵蓋的地點卻相當廣。大略而言,若以平均值取之,應可代表台北市的統計平均特性。由於近年來清華大學研究群已未再持續此項工作,同時國內亦無第二個研究群能提供類似的觀測資料。因此這份資料的分析,為本文後數節研究工作的主要依據。

三、碳氫化合物成份分析-資料處理

3.1 分析方法說明

首先對於採樣地點接近點排放源者,不予考慮,因會使某些NMHC成份濃度過高,無法確切代表大範圍NMHC的可能組成。資料中,係陽明山瓦斯公司前的樣品被刪除。

其次,利用線性迴歸 $Y=AX+B$ (最小平方法),求出各NMHC成份彼此間的比例關係。由於資料分為碳數小於6及碳數大於等於6兩組。乃將碳數小於6部份,分別求出和 C_2H_2 的比例關係(Whitby et al.,1978)。而碳數大於等於6部份,分別求出和苯的比例關係(Roberts et al.,1984)。

C_2H_2 (acetylene)常被用來正常化NMHC資料,主要是 C_2H_2 具有兩大特性:(1)較易測量,常被用來當追蹤劑;(2)惰性(Whitby et al.,1978)。除了特殊 C_2H_2 排放源外,汽機車廢氣通常被視為 C_2H_2 的主要來源(Lonneman et al., 1974; Stephens and Burleson.,1967)。Leighton (1961)曾以太陽光輻射汽機車廢氣,發現 C_2H_2 的濃度從1.57ppm變成1.42ppm,另ethene(乙烯)從1.2ppm變成0.53ppm,propene(丙烯)從0.25ppm變成0.01ppm,確定 C_2H_2 的低反應性。因此有關NMHC成份探討,均假設 C_2H_2 在大氣中減少的原因是垂直擴散及水平傳送所造成。這使得各種NMHC和 C_2H_2 的比值變成一種可以估算的參數,可用來探測環境空氣光化反應程度,區別垂直擴散、水平傳送、光化學反應對NMHC濃度在大氣變異的情形(Calvert,1976),更可用來區別空氣中各種NMHC量受不同排放源的影響(Lonneman et al., 1974, Lonneman et al.,1978)。此外Mayrsohn and Crabtree(1976)也曾利用複迴歸來研究不同排放源的貢獻度。依據NRC(1991), C_2H_2 與OH反應,其生命期約為19天,其他多小於7日。至於碳數大於6部份,則採用苯為參考指標,因為苯的反應活性較低,在大氣中和氫氧基反應速率較其它芳香族和氫氧基反應速率小(Roberts

et al.,1984)。依據NRC(1991)，苯與OH反應，其生命期約為12.5天。

由以上的討論中，可以知道吾人假設台北地區NMHC主要源自汽機車廢氣排放，且 C_2H_2 和苯為二反應速率低的成份。至於其他成份，在整個台北市汽機車廢氣中，所佔的統計平均比例，就希望使用迴歸法由所有的樣品中求出。即然污染源都源自汽機車，因此一次迴歸函數($Y=AX+B$)中，截距B值就應為0，而斜率A值就為某特定NMHC成份與 C_2H_2 或苯之間的統計平均比值(ensemble mean)。再進一步整理就可計算出每一項成份在整個NMHC中所佔的比例。

3.2 結果與討論

表1列出各不同碳氫化合物和 C_2H_2 或苯(C_6H_6)間的迴歸比值A，單位為ppbv/ppbv。表1中同時列出實測時各NMHC與 C_2H_2 或苯比值，與迴歸比值A間之標準差。大略上，除trans-2-butene與ethyl-benzene外，標準差均小於A值的10%，應是可以接受。另外，吾人亦曾計算各NMHC與 C_2H_2 或苯間之相關係數，多數均大於0.7。以下探討台北NMHC成份與國外其他觀測的不同。

表1 整理清華大學之採樣資料,所得碳數小於六與 C_2H_2 的比值(左半部),與碳數大於六與苯的比值(右半部)。(請閱第3節)(單位為ppbv/ppbv)。

	比值 A	標準差		比值 A	標準差
ethene	2.63	0.16	hexane	0.43	0.02
propane	0.53	0.05	heptane	0.23	0.002
propene	0.90	0.072	3-methyl-hexane	0.25	0.01
n-butane	1.15	0.04	toluene	1.61	0.08
1-butene	0.26	0.03	ethyl-benzene	0.43	0.15
iso-butene	0.56	0.06	p-ethyl-toluene	0.98	0.06
cis-2-butene	0.21	0.02	o-xylene	0.57	0.01
trans-2-butene	0.24	0.05	m,p-xylene	0.67	0.06
n-pentane	0.86	0.07	1,2,4-trimethyl-benzene	1.21	0.05
benzene	1.51	0.15			

表1比值單位為ppbv/ppbv，經換算成單位為ppbc/ppbc，如表2所示。可發現台北地區，烯族中ethene(C_2H_4)和 C_2H_2 的比值約為2.63，接近Lonneman et al. (1986)在林肯隧道所測得者。Lonneman et al.認為是汽油經引擎燃燒後成分改變情形。當然國內二行程機車較多，其所排放的 C_2H_4 也較顯著，亦是可能原因之一(左等,1991)。n-butane(正丁烷), n-pentane(正戊烷), n-hexane(正己烷)和 C_2H_2 的比值，和紐約、洛杉磯、美國其他城市、東京均很接近，但和隧道內資料不同(Lonneman et al.,1974,1986；Mayrsohn et al.,1975)(表2)。這可能是城市內除汽機車外，尚有其他排放源如瓦斯公司、加油站，導致N-butane、N-pentane等比例較隧道為高。

表2中碳數4的烯族，1-butene、iso-butene、cis-2-butene(正二丁烯)，trans-2-butene(反二丁烯)等和 C_2H_2 的比值較國外為高。由於其反應活性較大，因此台北NMHC組成可能有較大臭氧生成潛勢。

苯和 C_2H_2 的比值在表2中顯示較其他地區為顯著，甲苯亦然，僅東京甲苯/ C_2H_2 比值較台北為高。這與詹(1992)的發現相近，應與我國汽油中苯含量較高有關。

表2 國內外空氣中不同NMHC與 C_2H_2 的比值(ppbc/ppbc)。下半部括號內為佔全部NMHC的百分比。

HC / C_2H_2 ratio (ppbc/ppbc)	台北 1991 (a)	紐約 1976 (b)	洛杉磯 1972 (c)	美國 其他城 市 1984 (d)	雪梨 1982 (e)	東京 1985 (f)	紐約 隧道 1974 (g)	紐約 隧道 1986 (h)	洛杉磯 隧道 1975 (i)	休士頓 隧道 1977 (j)
ethene	2.63	1.1-1.9	1.5	-	1.24	1.1	1.33	2.67	1.31	-
propane	0.8	-	-	0.79-4.8	0.87	4.	-	-	-	-
propene	1.35	0.3-0.9	0.6	0.44-1.6	1.1	0.23	0.61	0.78	0.58	-
n-butane	2.3	2.0-5.3	3.3	2.6-7.6	1.6	2.4	0.97	1.21	0.45	1.25
iso-butane	-		0.6	0.86-3.8	0.94	1.3	0.34	0.42	0.15	0.3
1-butene	0.52	-	-	0.07-0.26	0.2	-	0.34	0.57	-	-
iso-butene	1.12	-	-	0.21-0.4	0.24	-			-	-
cis-2-butene	0.42	-	-	0.2-0.33	0.22	-	-	-	-	0.2
trans-2-butene	0.48	-	-	-	0.2	-	-	-	-	0.11
ΣC_4 olefins	2.54	-	-	-	0.86	-	0.6	1.06	0.64	-
n-pentane	2.15	2.9-6.5	2.3	1.6-4.5	1.3	2.1	0.62	0.92	0.51	0.54
iso-pentane	-		2.6	3.9-7	2.3	2.6	1.25	1.9	0.97	1.34
ΣC_5 olefins	-	-	-	-	-	-	0.53	0.82	0.34	-
n-hexane	1.95	-	-	0.5-2.1	-	2.3	0.36	0.09	0.28	-
benzene	4.51	-	2.4	0.8-2.1	0.78	2.7	-	1.32	0.56	-
toluene	8.5	2.2-5.2	4.6	2.7-4.8	3.1	9.2	1.27	1.89	1.61	-
Σ alkanes	3.45	-	-	16.1-18.6 (58-67 %)	14 (50. 4%)	-	6.76 (42. 6%)	10.6 (39. 1%)	-	-
Σ alkenes	4.8	-	-	4.6-7.6 (6-10 %)	4.1 (14. 8%)	-	3.25 (20. 5%)	5.7 (21. 8%)	-	-
Σ aromatics	9.82	-	-	4.6-8.1 (6-29 %)	8.2 (29. 5%)	-	4.76 (30. 6%)	9.5 (35. 3%)	-	-
acetylene	1	-	-	1 (1.3-3.6 %)	1 (3.6 %)	-	1 (6.3 %)	1 (3.7 %)	-	-

備註：(a) 本研究；(b) Rasmussen 1976；(c) Butcher and Charlson, 1972；(d) Sexton and Westberg, 1984；(e) Nelson and Qulgley, 1982；(f) Uno et al., 1985；(g) Lonnenman et al., 1974；(h) Lonnenman et al., 1986；(i) Mayrsohn et al., 1975；(j) Siddiqi and Worley, 1977。

表3整理碳數大於6的部份，各NMHC與苯的比值，仍以ppbv/ppbv表示。本研究所得結果與左等(1991)在自強隧道的結果非常接近，顯然整個台北地區的NMHC成份主要來自汽機車廢氣。另和蔣(1991)、詹(1992)所得相近，不過1,2,4-trimethyl-benzene和詹(1992)的值相差較大，且大於國外蘇黎世、海牙、約翰尼斯堡與列寧格勒等地觀測，這點在未來仍需詳細調查。至於toluene, ethyl-benzene, o-xylene和苯的比值，與國外觀測所得相差不大。

表3 國內外空氣中碳數大於6的NMHC與苯的比值(ppb/ppb)。

HC/benzene ratio (ppb/ppb)	toluene	ethyl-benzene	m-xylene	m,p-xylene	o-xylene	1,2,4-trimethyl-benzene	references
台北市	1.61	0.43	-	0.67	0.57	1.21	本研究
福興國小	1.2	0.2	0.4	-	-	-	蔣(1991)
三重衛生所	1.4	0.2	0.4	-	-	-	蔣(1991)
台大環工所	1.0	0.2	0.4	-	-	-	蔣(1991)
自強隧道	1.56	0.42	-	0.63	0.56	-	左等(1991)
台北市(一月)	2.22	0.61	1.8	-	-	0.14	詹(1992)
台北市(三月)	1.94	0.37	0.71	-	-	0.09	詹(1992)
紐約	2.3	-	-	-	-	-	Altwick et al. (1980)
洛杉磯	1.8-3.3	0.25-0.4	-	-	0.32-0.68	-	Roberts et al. (1984)
美國其他城市	0.78-3.0	0.15-0.63	-	-	0.11-1.	-	Roberts et al. (1984)
多倫多	2.4	-	-	-	-	-	Pilar and Graydon (1973)
蘇黎世	0.72	0.16	0.39	0.17	0.17	0.17	Grob and Grob (1971)
海牙	2.0	0.35	1.4		0.35	0.82	Burghart and Jeltel (1975)
約翰尼斯堡	3.03	0.56	1.32		0.47	0.47	Louw et al. (1977)
列寧格勒	0.91	0.14	0.43	0.16	0.22	0.12	Isidorov et al. (1983)

總結而言，清大研究群的觀測資料數與品質，或許仍有所不足，但吾人整理於表一、二、三後，顯然與國內相關研究相近，也與國外資料相差不大。大略上，非常支持吾人所假設之汽機車廢氣為台北NMHC主要排放源的想法。其中苯含量較國外為高的事實，值得重視。下節內，吾人將運用表一所得，再進一步調整，成為光化模式所使用的NMHC組成架構，以評估台北光化活性。

四、NMHC 組成與臭氧光化生成

4.1 NMHC 組成

柳與盧(1991)嘗使用箱型光化模式，探討不同的NMHC組成對午時光化生成臭氧的影響，所使用的NMHC組成，分別為ADMP與洛杉磯(LA)組成(表4)。本文企圖整理表1的結果，提出適合箱型模式使用的NMHC組成，並分析其對臭氧光化生成的影響。

表4 光化模式之NMHC初始組合。

% in carbon	台北(本研究)	LA(洛杉磯) (Leone and Seinfeld, 1985)	ADMP (ADMP, 1987, Lin et al., 1988)	KOH ($\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$)
ethane	7.82	7.25	8.27	0.0281
propane	3.02	2.4	4.86	0.115
butane	35.43	31.33	36.82	0.26
ethene	8.69	4.08	6.21	0.792
propene	6.18	1.50	4.45	0.251
trans-2-butene	6.68	0.13	-	6.86
benzene	-	0.45	-	0.12
toluene	10.15	5.55	36.15	0.6
2,3-dimethyl-butane	-	27.63	-	0.58
m-xylene	20.46	16	-	2.4
formaldehyde	1.32	1.79	1.62	1
acetaldehyde	0.25	1.89	1.62	1.9

基本上，表1的資料尚嫌不足，仍有許多NMHC成份並未測量到。欠缺的包括ethane(乙烷)、iso-butane(異丁烷)、iso-pentane(異戊烷)、 $\sum C_5$ Olefins(戊稀族)，等。尤其是乙烷，雖然反應活性低，但濃度高，所佔比例大，是非常需要的資料。在表2的下半部，吾人依據國外所提供的烷族(\sum alkanes)，烯族(\sum alkenes)，芳香族(\sum aromatics)，與 C_2H_2 在單位體積空氣內所佔的百分比例(表2下半部括號內數值)，而估算出烷族/ C_2H_2 ，烯族/ C_2H_2 ，與芳香族/ C_2H_2 的比值(ppbv/ppbv)。同時，利用表一的資料，吾人亦可得出已測得之台北地區烷族，烯族，芳香族與 C_2H_2 的比值(ppbv/ppbv)。非常明顯的，目前台北地區所得之烷族/ C_2H_2 比值3.45太低，更且小於1974年代林肯隧道的比值6.76的一半，非常不合理。其主要原因就是缺乏乙烷資料。至於其他二族似乎尚可。其中芳香族/ C_2H_2 的比值接近林肯隧道1986年代的資料，顯示台北地區汽機車為主要的NMHC排放源。

上述的討論牽引出另一個問題，就是 C_2H_2 在單位體積內所佔比例應為多少？事實上，因為缺乏乙烷的資料，吾人根本無法估算出 C_2H_2 /總NMHC的比例值，因此在表2下半部台北部份的括號內，就無法估算出各族單位體積內所佔的百分比例。那麼怎麼補救比較合理呢？是採用國外的乙烷數據，還是直接採用國外的各族體積比例值。

在本文內，吾人決定假設空氣中烷族、烯族、芳香族與 C_2H_2 所佔體積比例，與美國紐約林肯隧道內汽機車廢氣相似，即分別為39.1%,21.8%,35.4%，與3.7%(Lonneman et al., 1986)。因為台北NMHC來源主要是汽機車廢氣，同時詹(1992)指出本地汽油中芳香族成份較國外為高，這可能導致本地NMHC成份芳香族比例較高。林肯隧道中主要是汽機車廢氣，其特徵與本地類似，且芳香族所佔比例較高，亦與本地相近，所以決定採用此資料為基準。如此的處理，應較直接採用國外的乙烷資料，比較合理些。尤其是乙烷所佔的比例相當的大。

其次，再依據表1資料，決定各個成份所佔比例。同時，因為是提供光化模式使用，就必須濃縮類似的NMHC成份，以配合光化模式中碳氫化合物成份考慮較少的事實。濃縮的方式乃參考Dodge(1984)與Atkinson et al.(1982)。大略如下：

- (1) 甲苯及 mono-alkyl-benzenes 用甲苯代理 (surrogate)。
- (2) di- and tri-alkyl-benzenes 用間二甲基苯代理。
- (3) 碳數大於等於3的稀類分為兩部份，丙烯和其它1-丁烯用丙烯代理，正反2-丁烯均用反2-丁烯代理。
- (4) 碳數大於等於4的烷族用正丁烷代理。
- (5) C_2H_2 和苯用乙烷代理。

所得結果亦列於表4內，參考Lin et al.(1988)有關反應活性的估算方法，本研究估算出之台北市區NMHC組成的反應活性約為ADMP的2.8倍，同時為LA的1.6倍。表四中特別列出各組成與OH在300。K下的反應速率。仔細比較台北與LA的差別，應是trans-2-butene所佔比例高為反應活性較大的主因。

4.2 箱型光化模式模擬

本文所採用的箱型光化模式，已詳述於柳與盧(1991)。模式內考慮170個化學反應式(包括光解反應)，處理85個短生命期與23個長生命期的化學物性。短生命期物種包括有自由基如OH，光解反應物如甲醛，反應中間產物如PAN等，長生命期物種如CO, H_2O 等。模式內考慮到人為與天然VOC(Volatile Organic Compounds)排放，因此可以模擬不同初始(清晨6~9時平均狀態)NMHC與 NO_x ，所造成的午時高光化污染狀態。模式為封閉型，柳與盧(1991)曾進行許多可能光化煙霧室的測試，結果尚屬合理。

本文選取光化模擬時間為1989年9月25日，當日松山站測得 O_3 最高濃度約160ppb，為明顯的光化污染型態(Liu et al.,1990)。模式內選取之初始狀態和柳與盧(1991)類似，初始 O_3 濃度為15ppb，甲烷初始濃度1.7ppm，相對濕度70%，並輸入當日溫度變化。至於NMHC初始組合則同時比較表四所列，台北、LA與ADMP三種，而得出如圖3,4,5的午時臭氧等值線圖。此圖的得出，乃是假設所有可能的NMHC與 NO_x 初始濃度(NMHC:50~1500ppbc; NO_x :5~300ppb)，經光化模式計算，獲得午時的臭氧濃度，才得繪出。國外經常使用此圖作為光化污染控制評估的討論依據(NRC,1991)。

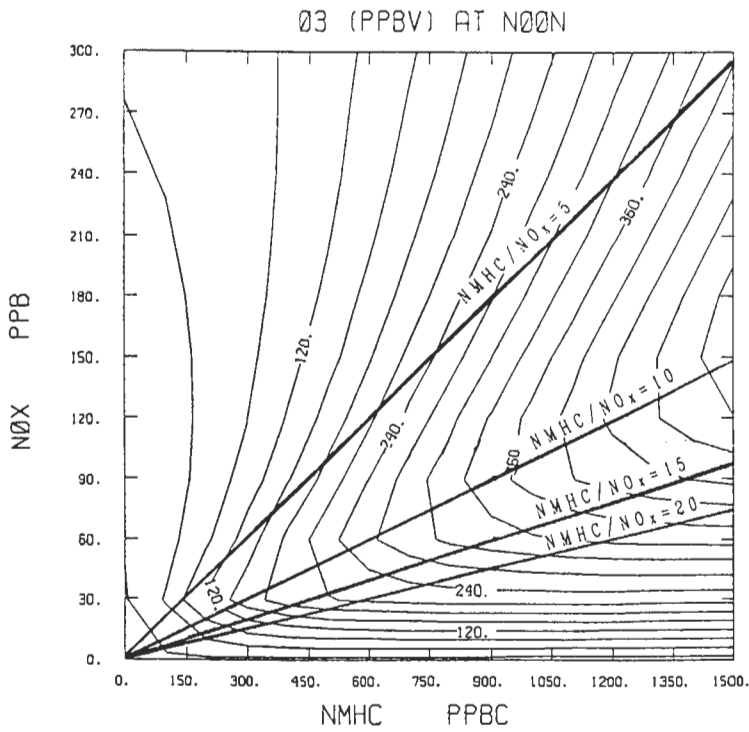


圖3 箱型光化模式所估算得之午時最高臭氧濃度。採用台北NMHC初始組合。

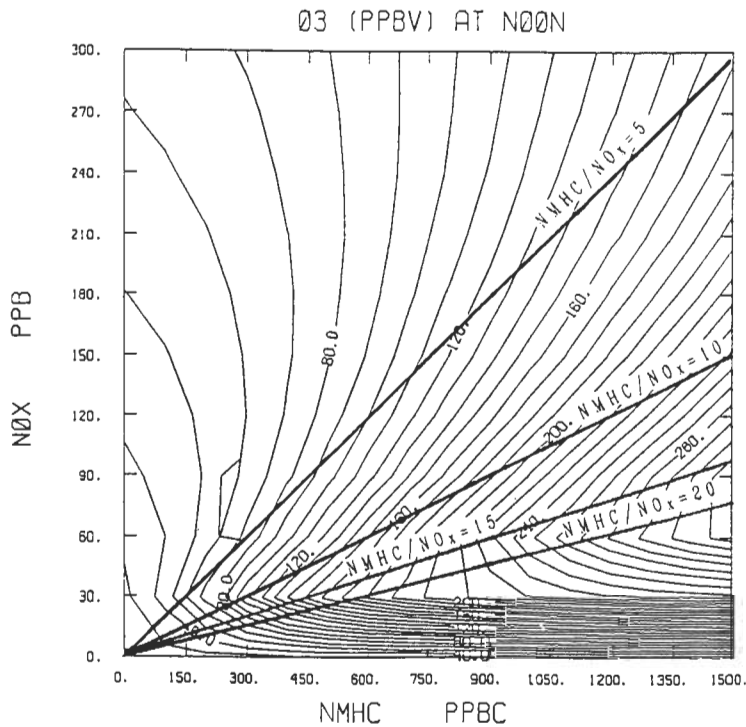


圖4 同圖三,但採用LA之NMHC初始組合。此結果和柳與盧(1990)圖10a相同,但改變座標。

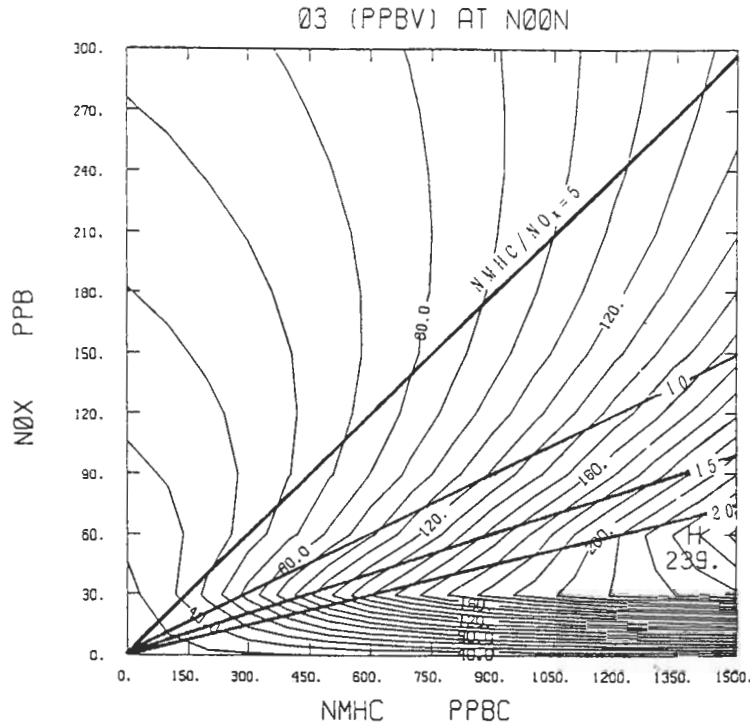


圖5 同圖三,但採用ADMP之NMHC初始組合。此結果和柳與盧(1990)圖10b相同,但改變座標。

比較圖3,4與5,可明顯的看出反應活性大的台北NMHC組合,所造成的午時臭氧濃度最高。(其反應活性應為LA的1.6倍,為ADMP的2.8倍)。在這裏我們考慮四種可能的初始NMHC/NO_x比值:5,10,15,20,並在圖3,4,5中繪出此四種可能性的預估直線。即若是清晨汽機車排放廢氣的NMHC/NO_x比值高於上述四種之一,則可以清晨6~9時平均NMHC與NO_x濃度,預估午時可能的臭氧最高濃度。請注意:這裏一定是最高可能濃度,因為本模式未考慮垂直擴散與水平傳送的稀釋作用,也未考慮近地面持續不斷的污染物輸入現象,因此也無法處理NO不斷輸入,可能減少O₃累積的現象。

表五為不同NMHC/NO_x比值下,假設初始NMHC濃度為900ppbc,或初始NO_x為100ppb下的午時最高O₃濃度。依據當日松山與板橋資料,6~9時NO_x平均約為100ppb,但乏可靠的NMHC觀測資料。

初步觀察,似乎台北NMHC組合非常顯著的高估O₃午時濃度,反而ADMP組合比較接近台北O₃濃度,這中間的誤差是起源於初始NMHC的不同,以及模式設計上可能造成的誤差。因此若單純以預估的立場來使用本模式,則配合台北NMHC組合,會過份明顯高估午時O₃濃度,實用性不高。但若採用本模式為評估台北臭氧光化生成潛力的分析,則明顯指出:不同的NMHC初始組合,不同的NMHC/NO_x初始比值,會影響台北臭氧生成潛勢,這點為箱型光化模式在國外使用上的最重要考慮。

若考慮台北NMHC組合之光化反應活性,則明顯的疑問是trans-2-butene是否太過高估?由於前2節中已清楚交待資料來源與資料處理程序,因此唯一可行的解釋,就是採樣數可能仍嫌

不足，應該建議環保單位繼續支持此項工作，以澄清表二中所顯示的台北空氣中 cis-2-butene 與 trans-2-butene 成份均較國外為高的疑慮。至於台北空氣中苯含量高的事實，由前1節的處理過程可以了解苯含量雖高，但對光化臭氧生成的影響不大，主要影響乃是直接的對人體危害。

表5 光化模式使用台北、LA與ADMP組成，所估算得午時最高臭氧濃度(ppb)
假設初始NMHC為900ppbc或 NO_x 為100ppbv。表中“-”表示模式未曾
估算。另外，台北*的部份請參閱第4節最後一段。

	初始NMHC=900ppbc				初始 NO_x =100ppb			
	台北	LA	ADMP	台北*	台北	LA	ADMP	台北*
NMHC/ NO_x = 5	270	124	92	156	185	92	67	110
NMHC/ NO_x =10	345	182	120	250	365	190	128	270
NMHC/ NO_x =15	310	222	155	280	440	300	210	390
NMHC/ NO_x =20	270	218	170	260	—	—	—	—

有關不同 $NMHC/NO_x$ 的初始比值，其所反應的事實是：到底汽機車排放的空氣是多數來自安裝有觸媒轉化器的汽車，或尚未安裝者，或是二行程、四行程機車。其關鍵在於汽油成份含量的不同，與汽油經不完全燃燒程度就被釋出的不同。在國外，多以 $NMHC/NO_x=5$ 為估算，因為主要是已裝觸媒轉化器的汽車。在國內，則考慮機車影響，柳與盧(1991)取 $NMHC/NO_x$ 比值為15，即是基於此項考慮。顯然 $NMHC/NO_x$ 比值愈大，對ADMP組合而言是愈造成高 O_3 的形成。對LA與台北NMHC組合而言，則在 $NMHC/NO_x=20$ 時，反而午時 O_3 濃度較低。此又回到前一個問題，就是NMHC組合到底是什麼？顯然，二者是同一個疑問，就是不完全燃燒的狀態愈明顯(如台北機車太多)，則NMHC組合的反應活性可能愈強，且 $NMHC/NO_x$ 比值也愈大。不過對 O_3 的生成影響，倒是很難確定的，此牽設到化學反應的非線性關係(Lin et al.,1988)。類似的討論，Dodge(1984)亦曾提出，並認為 $NMHC/NO_x$ 比值愈小時，NMHC組成的改變會對午時 O_3 濃度造成非常明顯的影響；但當 $NMHC/NO_x$ 比值愈大時，NMHC組成改變所造成的影響會愈小。本文無法一下解決所有疑問，也無法明確指出 O_3 生成控制的最佳良方，但似乎減少機車排放源與更弄清楚NMHC組合與 $NMHC/NO_x$ 比值是非常急切需進行者。

由於正反2丁烯的影響非常大，本節最後假設台北清晨空氣中不含有此類成份，並將表四中台北組成原有反2丁烯的部份全改以丙烯(propene)代理，其反應活性為原來的64%，並重新運算箱型光化模式，所得結果如圖6所示。比較圖3與圖6，可以注意到由於反2丁烯的組成被取消，使得整個臭氧生成的活性降低，以及午時臭氧濃度下降。表五中以台北*來表示此假設下的運算結果。大略上，其變化形態非常接近LA的組成，也即 $NMHC/NO_x$ 的比例值上升，午時臭氧濃度上升，但 $NMHC/NO_x > 15$ 後，午時臭氧濃度就逐漸減少。這個運算只是希望再次強調NMHC的組成成份，對整個光化污染模擬的影響極大。

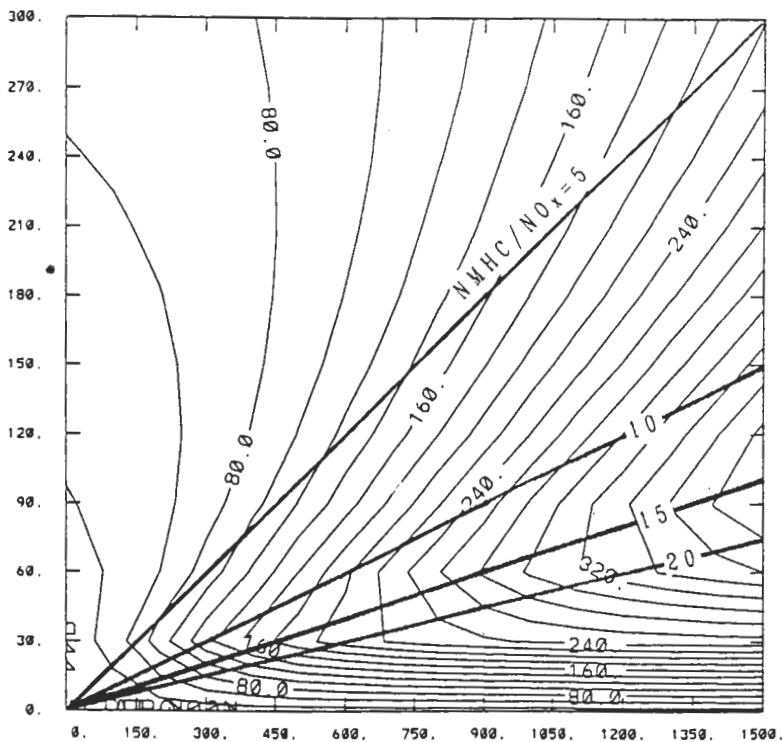


圖6 同圖三,採用台北之NMHC初始組合,但是反二丁烯(trans-2-butene)改以丙烯(propene)代理。

五、水汽含量對臭氧光化生成之影響

台北地區水汽含量經常維持在70%以上(即使在午時),而在美國洛杉磯高臭氧光化污染地區,水汽濃度常在30%以下。因此,是否水汽含量高,生成OH自由基的機率高,並會進一步促使NMHC反應,以及臭氧光化生成呢?本節企圖比較水汽相對濕度維持在70%或30%等不同狀態下,午時所會出現的臭氧最高濃度。圖7、8、9分別繪出初始NMHC組合為台北、LA與ADMP下,二不同相對濕度所造成午時臭氧濃度之差。顯然水汽增加是會造成臭氧濃度增加,增加最多為15~16ppb。但是在圖7台北NMHC組合內,當NMHC/NO_x比值大於15左右時,反而會有臭氧濃度下降的情形,臭氧最多可減少12ppb。

基本上,水汽增多,會經 $H_2O + O(^1D) \rightarrow 2OH$ 反應形成OH自由基。而OH自由基會積極與NMHC反應,形成NO₂。NO₂光解釋放O(^1D),O(^1D)與O₂反應才形成O₃。當然此時O(^1D)也可與H₂O反應形成OH,如此則不一定有利於O₃的形成。圖7,8,9顯示,多數的情況下,水汽增加可以造成臭氧量的增加。可是換算成增加百分率,才約10%,且是愈往低污染區(低NO_x,NMHC初始濃度),增加百分率愈大。顯然,H₂O與O₂在爭奪O(^1D)的過程中,平衡了OH增加的效應。事實上,在台北NMHC組合狀況下,也即是NMHC反應活性大的環境內,當NMHC/NO_x比值大,也即是NMHC排放量也增多時,水汽增加反而不利臭氧生成。當然最大值才約-12ppb,換算成減少百分比才約-3.4%,並非很驚人。

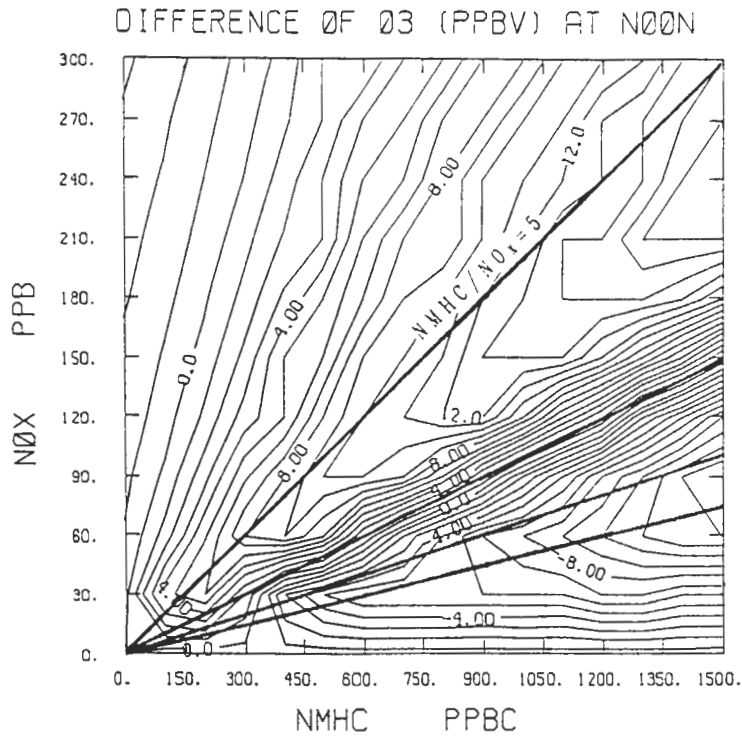


圖7 箱型模式所估算,水汽溼度由30%上升至70%,午時臭氧濃度變化量。採用台北NMHC初始組合。

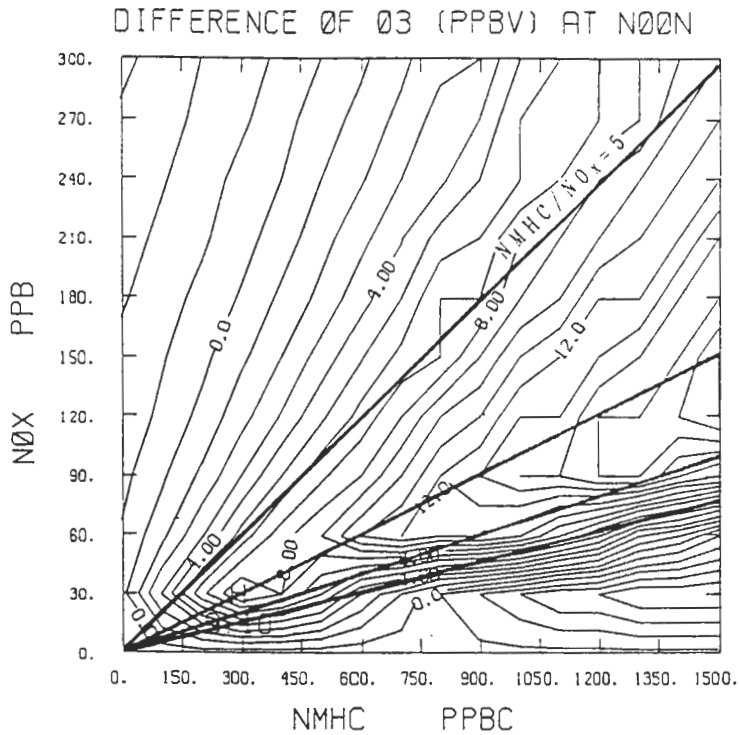


圖8 同圖六,但採用LA之NMHC初始組合。

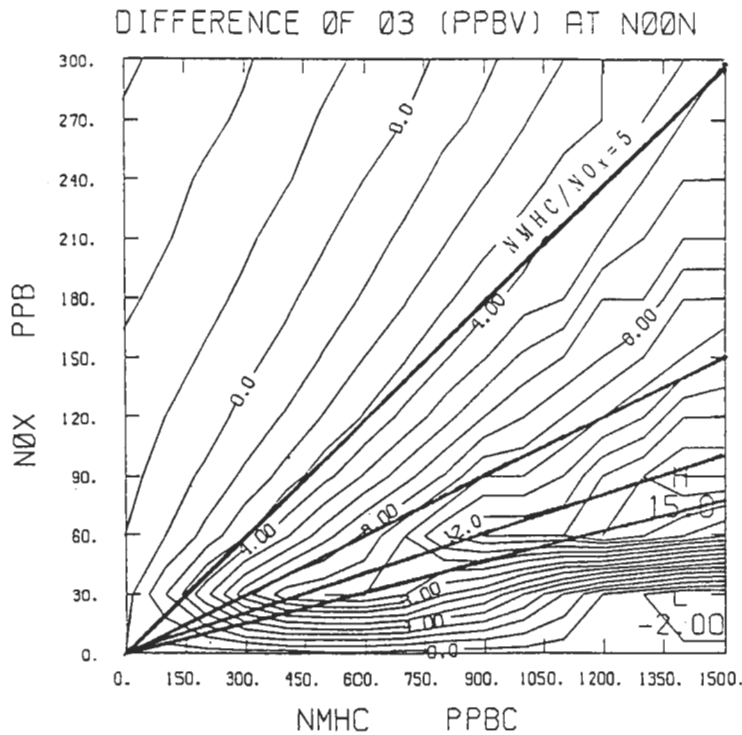


圖9 同圖六,但採用ADMP之NMHC初始組合。

以上結果大略說明水汽含量增加,會造成微弱的臭氧生成量增加,但是幅度微少,並不值得深入分析。且此現象與初始NMHC組合並無非常明顯的相關。所造成的變化幅度,應是在可接受的範圍內。

六、總結

本文運用清大研究群1991年所收集分析的台北地區NMHC組成資料,得出一統計平均的大台北NMHC清晨6~9時組成份(表一),其中當然作了一些簡化分析程序的假設,詳述於第3節內。大略上,與國外資料比較後,發現NMHC組合符合汽機車廢氣排放特性。而碳數小於6的NMHC與 C_2H_2 的比值,或是碳數大於6與 C_6H_6 的比值,均接近於國外觀測。不過,苯/ C_2H_2 的比值較國外觀測明顯為高,因此也造成甲苯/ C_2H_2 比值高。此現象與詹(1992)的發現相似,應是起因內國內汽油中苯含量高之故,不過苯對臭氧光化生成的影響並不大。另外,吾人亦注意到正丁烯或反丁烯與 C_2H_2 的比值較國外為大,目前並不清楚其確切原因。但是由於其反應活性大,因此在後續的研究中,注意到臭氧生成量非常顯著。

第四節中說明如何進一步整理表一的結果。由於NMHC組合資料仍不完全,因此假設台北NMHC內烷族、烯族、芳香族與 C_2H_2 所佔比例,與美國紐約市林肯隧道所觀測的結果相近,也即完全屬於汽機車廢氣排放特性。並配合光化模式簡化NMHC組合的一些假設,而得出表4的結果。此組合的反應活性較LA(洛杉磯)組合之反應活性大約1.6倍,較ADMP組合之反應活

性大約2.8倍。經使用箱型光化模式，模擬1989年9月25日台北午時可能之最高臭氧濃度，發現台北組合明顯高估午間臭氧濃度。當然其中有一些可能是因為模式本身未考慮垂直擴散與水平傳送，以及近地面污染物持續輸入等因素。但最重要的原因，乃是台北NMHC組合中，反2丁烯所佔比例較國外為高之故。不過，就污染控制的立場，第4節的分析結果顯示國內仍應加強機車管制，減少不完全燃燒下NMHC的排放，以降低NMHC/NO_x比例，才會明顯減少午時臭氧濃度。其次則是應明瞭正反2丁烯的污染來源，一方面是再次執行NMHC採樣分析，以確定其存在。另一方面則是應該設法消除此排放源，因為其對臭氧生成影響極大。

最後在第5節內，吾人分析水汽含量由相對濕度30%增加到70%下的臭氧午時濃度的差別，結果發現所造成的差別約在10%以內，且在高污染區(高NMHC與高NO_x)狀況，影響百分比率很少，可以忽略。

另外，本文尚未考慮到的，就是懸浮微粒反射紫外線所造成的化學物質光解率降低的影響。依據Liu et al.(1991)的研究，長久以來大氣中懸浮微粒的增加所造成的近地面紫外射線減少，大於臭氧層破壞所造成的近地面紫外射線增加。相信此現象應會間接造成臭氧生成率的降低。未來吾人將就此問題深入討論。

總結而言：

1. 本文使用有限的碳氫化合物觀測資料，主要探討NMHC組合的了解對光化模擬的重要性。國內許多類似光化模擬研究，即不可以直接引用國外觀測數據，又面臨國內缺乏相關資料的窘境，其結果都與本文一般仍待更進一步的修改。本文拋磚引玉，希望能獲得相關學者們的重視。
2. 建議環保署、國科會或相關學術機構，努力進行台灣各地區碳氫化合物組合的分析工作。另外，自然界(森林)所排放的voc(揮發性有機化合物)，依Trainer et al.(1987)，在美國所進行的數值模擬，自然與人為排放的碳氫化合物，對當地臭氧生成的貢獻，均是非常重要的，不可忽略。
3. 本文所使用的箱型光化模式，未考慮垂直擴散與水平傳送的稀釋作用，也未考慮近地面持續不斷的污染物輸入現象，因此也無法處理NO不斷輸入，可能減少O₃累積的現象。

因此，所獲得的午時臭氧濃度均較實測值相差極大，此乃其缺憾。不過相對的，使用此模式，才能單獨突顯NMHC組成的重要性。未來，仍可進一步使用其他二維或三維模式，已進一步研究實際的影響情形。

誌謝

作者們感謝國科會與環保署的支持，本研究是在EPA80-E3F1-09-05，EPA81-F102-09-04，NSC-82-0202-M002-069，NSC-82-0202-M002-158，NSC-83-0202-M002-073等支持下完成。作者們同時感謝林錦蓉與朱淑華小姐協助文章打字。作者們更感謝二位審查者所提供的精闢意見，這些對本文的撰寫提供相當重要的協助。

參考文獻

- 左台利、柳中明、羅俊光,1991：反應物空氣品質模式作業化研究：軌跡煙柱模式作業化之研究發展工作。EPA81-F102-09-04。
- 羅俊光,1993：台灣背景大氣研究(左)：背景中 C_6-C_{10} NMHC及 SO_2 分析研究。NSC82-0202-M007-103。
- 左台利,1993：台灣背景大氣研究(八)： C_2-C_5 NMHC,CO及溫室效應氣體研究分析。NSC82-0202-M007-102。
- 楊廣荅、左台利、羅俊光,1991：台灣背景大氣研究：(一)背景中 C_6-C_{10} NMHC分析研究。第八屆空氣污染控制技術研究會。1991.12.16,台中,台灣,P519-529。
- 廖照民、羅俊光、左台利,1991：台灣背景大氣研究：(一)背景中 C_2-C_5 NMHC分析研究。第八屆空氣污染控制研究會。1991.12.16,台中,台灣,P381-389。
- 吳家誠,1990：空氣污染物檢驗方法之建立與確認-空氣中毒性碳氫化合物檢驗方法建立與確定。EPA-80-E3S2-09-01。
- 蔣本基,1991：北桃地區空氣污染受體模式應用之研究。行政院環境保護署。
- 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。
- 詹長權,1992：台北地區通勤者VOCS總暴露量研究-先趨計劃。EPA-81-F102-09-02。
- ADMP, 1987: Development and implementation of chemical mechanisms for the regional acid deposition model (RADM). US EPA report DW49930144-01-4.
- Altshuller, A.P., 1983: Natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States. *Atmos. Environ.*, **17**, 2131-2165.
- Altwickler, E. R., R. A. Whitby and P. J. Liroy, 1980: Specific non-methane hydrocarbons and their relationship to ozone in an eastern metropolitan area, *Manhattan. J. Geophys. Res.*, **85**, 7475-7487.
- Anastasi, C., L. Hopkinson and V. J. Simpson, 1991: Natural hydrocarbon emissions in the United Kingdom. *Atmos. Environ.*, **25A**, 2131-2165.
- Atkinson, R., A. C. Loyd and L. Wings, 1982: An updated chemical mechanism for hydrocarbon/ NO_x / SO_2 photooxidations suitable for inclusion in the atmosphere simulation models. *Atmos. Environ.*, **16**,1341-1355.
- Black, F. M., and L. E. High, 1977: Automotive hydrocarbon emission patterns in the measurement of non-methane hydrocarbon emission rates. SAE Paper 770144.

- Burghardt, E., and R. Jeltet, 1975: Gas chromatographic determination of aromatic hydrocarbons in air using a semi-automatic pre-concentration method. *Atmos. Environ.*, **9**, 935-940.
- Butcher, S. S., and R. J. Charlson, 1972: An Introduction to Air Chemistry. Academic Press, N.Y.p.p.224.
- Calvert, J. G., 1976: Hydrocarbon involvement in photochemical smog formation in Los Angeles atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 692-696.
- Coffin, D. L., and H. E. Stokinger, 1977: Biological effects of air pollutants. Air Pollution. ed. by A. C. Stern. vol. II, p231-260.
- Colbeck, I., and R. M. Harrison, 1985: The concentration of species C_2 - C_5 hydrocarbons in the air of New England. *Atmos. Environ.*, **19**, 1809-1904.
- Dodge, M. C., 1984: Combined effects of organic reactivity and $NMHC/NO_x$ ratio on photochemical oxidant formation - A modeling study. *Atmos. Environ.*, **18**, 1657-1665.
- Goldsmith, J. R., 1986: Effects on human health. Air Pollution. ed. by A. C. Stern. vol. VI, p392-464.
- Grob, K., and G. Grob, 1971: Gas-liquid chromatographic-mass spectrometric investigations C_6 - C_{20} organic compounds in an urban atmosphere. An application of ultra trace analysis on capillary columns. *J. Chromatog.*, **62**,1-13.
- Hampton, C. V., W. R. Pierson, T. M. Harvey, W.S. Updegrave, and R. S. Marano, 1982: Hydrocarbon gases emitted from vehicles on the road. I. A qualitative gas chromatography/mass spectrometry survey. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 287-298.
- Hampton, C. V., W. R. Pierson, D. Schuetzel, and T. M. Harvey, 1983: Hydrocarbon gases emitted from vehicles on the road. II. Determination of emission rates from diesel and spark ignition vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 699-708.
- Isidorov, V. A., I. G. Zenkevich, and B. V. Ioffe, 1983: Methods and results of gas chromatographic/mass spectrometric determination of volatile organic substances in an urban atmosphere. *Atmos. Environ.*, **17**, 535-549.
- Jackson, M. W., 1978: Effect of catalytic emission control hydrocarbon composition and reactivity. SAE Paper 780624.
- Lanzerstorfer, C., and H. Puxbaum, 1990: Volatile hydrocarbons in and around Vienna, Austria. *Water Air and Soil Pollution*, **51**, 345-355.
- Leighton, P. A., 1961: Photochemistry of Air Pollution. Academic Press, 270pp.

- Leone, J. A., and J. H. Seinfeld, 1985: Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog. *Atmos. Environ.*, **19**, 437-464.
- Liaw, S.-J., T.-L. Tso, and J.-G. Lo, 1994: Measurement of C_2 - C_6 nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in the background atmosphere of Taiwan by using the canister-gas chromatography method. *Analytical Sciences*, **10**, 774-780.
- Lin, X., M. Trainer, and S. C. Liu, 1988: On the nonlinearity of the troposphere ozone production. *J. Geophys. Res.*, **93**, 15897-15888.
- Liu, C. M., S. C. Liu, and S.-H. Shen, 1990: A study of Taipei ozone problem. *Atmos. Environ.*, **24A**, 1461-1472.
- Liu, S. C., S. A. McKeen, and S. Madronich, 1991: Effect of anthropogenic aerosols on biologically active ultraviolet radiation. *Geophys. Res. Letter*, **18**, 2265-2268.
- Lo, J. G., T.-Y. Chen, and T.-L. Tso, 1994: Improved resolution and determination of ambient C_5 - C_{12} hydrocarbons by GC-coupled refocussing system. *J. Chromatog.* (in press)
- Lonneman, W. A., S. L. Kopczynski, P. E. Darley, and F. D. Sutterfield, 1974: Hydrocarbon composition of urban air pollution. *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 229-236.
- Lonneman, W. A., R. L. Seila and J. J. Bufalini, 1978: Ambient air hydrocarbon concentrations in Florida. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 459-463.
- Lonneman, W. A., R. L. Sella, and S. A. Meeks, 1986: Non-methane organic composition in the Lincoln Tunnel. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 790-796.
- Louw, C. W., J. F. Richards and P. K. Faure, 1977: The determination of volatile organic compounds in city air by gas chromatography combined with standard addition, advective subtraction, infrared spectrometry and mass spectrometry. *Atmos. Environ.*, **11**, 703-717.
- Mayrsohn, H., J. H. Crabtree, M. Kuramoto, R. D. Sothorn, and S. H. Mano, 1975: Calif. Air Resources Board, Division of Tech. Services, Publication No. DTS-76-2.
- Mayrsohn, H., and J. H. Crabtree, 1976: Source reconciliation of atmosphere hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, **10**, 137-143.
- National Research Council, 1991: Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution. 489pp.
- Nelson, P. F., and S. M. Qulgley, 1982: Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Sydney, Australia. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 650-655.

- Pilar, S. and W. F. Graydon, 1973: Benzene and toluene in Toronto atmosphere. *Envir. Sci. Technol.*, **7**, 628–631.
- Rasmussen, R. A., 1976: What do hydrocarbons from trees contribute to air pollution? *J. Air Pollut. Control. Ass.*, **22**, 537–543.
- Roberts, J. M., F. C. Fehsenseld, S. C. Liu, M. J. Bollinger, C. Hahn, D. L. Albritton, R. E. Sievers, 1984: Measurements of aromatic hydrocarbon ratios and NO_x concentration in the rural troposphere: Observation of air mass photochemical aging and NO_x removal. *Atmos. Environ.*, **18**, 1125–1132.
- Seinfeld, J. H., 1986: Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. Wiley-Interscience Inc. p.p. 738.
- Sexton, K., and H. Westberg, 1984: Nonmethane hydrocarbon composition of urban and rural atmosphere. *Atmos. Environ.*, **18**, 1125–1132.
- Siddiqi, A. A., and F. L. Worley, 1977: Urban and industrial air pollution in Houston, Texas. I. Hydrocarbon. *Atmos. Environ.*, **11**, 131–143.
- Singh, H. B., L. J. Salas, R. Stiles and H. Shigeishi, 1982: Measurements of hazardous organic chemicals in the ambient atmosphere. Project 7774. SRI International Menlo Park, Ca.
- Singh, H. B., L. J. Salas, B. K. Cantrell, and R. M. Redmond, 1985: Distribution of aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Atmos. Environ.*, **19**, 1911–1919.
- Singh, H. B., and P. B. Zimmerman, 1990: Atmosphere distribution and sources of non-methane hydrocarbon. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 46–57.
- Stephens, E. R., and F. Burleson, 1967: Composition of light hydrocarbons in ambient air. *J. Air Pollut. Control Ass.*, **17**, 147–150.
- Trainer, M., E.Y. Hsie, S.A. McKeen, R. Tallamraju, D.D. Parrish, F.C. Fehsenfeld, and S.C. Liu : 1987 Impact of natural hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site. *J. Geophys. Res.*, **92**, 11879–11894.
- Uno, I., S. Wakamatsu, R. A. Wadden, S. Konno and H. Koshio, 1985: Evaluation of hydrocarbon reactivity in urban air. *Atmos. Environ.*, **19**, 1283–1293.
- Westberg, H. H., R. A. Rasmussen, M. Holdren, 1974: Gas chromatographic analysis of ambient air for light hydrocarbons using a chemically bonded stationary phase. *Anal. Chem.*, **46**, 1852–1854.
- Whitby, R. A., and E. R. Altwicker, 1978: Acetylene in the atmosphere: source, representative ambient concentrations and ratios to other hydrocarbons. *Atmos. Environ.*, **12**, 1289–1296.

The Composition of Non-Methane Hydro-Carbon and The Surface Ozone Production

C.M. Liu¹ Y.-W. Tsay¹ T.-L. Tso² G.-K. Lo³ Shaw C. Liu⁴

¹Department of Atmospheric Sciences
National Taiwan University

² Department of Chemistry
National Tsin-Hwa University

³ Graduate Institute of Atomic Sciences
National Tsin-Hwa University

⁴ Environmental Research Laboratory
National Oceanic and Atmospheric Association, USA

ABSTRACT

This paper intends to find out the composition of non-methane hydrocarbon (NMHC) in the early morning (6-9am) in Taipei, and to study the effect of NMHC composition on the surface ozone production. The observational data collected by the research group in the National Tsin-Hwa University has been thoroughly analyzed and re-organized to produce the Taipei composition. By using a box chemical model, we have then compared the noontime ozone amount simulated with different initial NMHC composition, i.e. the Taipei, or Los Angeles (LA) or ADMP (Acid Deposition Modeling Program) composition. Since there are more trans-2-butene in the Taipei composition, its reactivity is about 1.6 times that of LA, and 2.8 times that of ADMP. Our results suggest that the ozone productivity is positively correlated to the reactivity of NMHC composition. Since the model that used in this study does not allow vertical diffusion, horizontal advection and continuous input of pollutants. The simulated result differs a little from the observed value.

This research is very primitive and needs further pursued. We hope that more studies will be done in the future to analyze the anthropogenic and natural emitted NMHC and to determine more precisely the ratio of $NMHC/NO_x$. In this paper, we have also analyzed the effect of abundant water vapor on the productivity of ozone. The results show that a maximum of 10% enhancement by a change of 30% to 70% relative humidity. Such enhancement is actually not significant at all in a highly polluted area. In the future, we will study the effect of UV depletion caused by the aerosol backscattering on the surface ozone.

Key Words : Ozone Production, NMHC composition