

空氣污染物及其光化反應生成臭氧濃度之日變化分析

陳鴻烈⁽¹⁾ 羅惠芬⁽²⁾

摘要

本研究是採用苗栗縣境內環保署三義測站之數據，利用電腦 EXCEL 的運算方式，統計出各指標污染物之日變化情形，再將結果分為季節變化加以討論，並加入環境因子進行分析。本研究採用的指標污染物包括臭氧、一氧化氮、二氧化氮，及氮氧化物等測值。結果顯示：(1) 臭氧的變化情形受到氮氧化物的影響甚大，而當時的氣候條件（溫度、日照）亦產生影響；(2) 夏天因為溫度及日照的關係，使得臭氧濃度有較高的趨勢；(3) 臭氧濃度之日平均變化與日照量之日平均變化一致，由此可知，臭氧之變化情形受到日照的影響很大；(4) 臭氧的形成機制複雜，希望能加入空間分析做進一步的研究。

(**關鍵詞**：臭氧、日變化、三義測站)

Diurnal Changes of Primary Air Pollutants and Secondary Former Ozone

Paris Honglay Chen

Professor, Department of Soil and Water Conservation,
National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan 402, R.O.C.

Hui Fen Lo

Graduate Student, Department of Soil and Water Conservation,
National Chung Hsing University, Taichung, Taiwan 402, R.O.C.

ABSTRACT

This study applied the data from San-I monitoring station of Environmental Protection Administration (EPA) in Miaoli county to calculate the diurnal changes of every pollution index by EXCEL method. The results obtained were adjusted to seasonal variations again. Simultaneously, the environmental factors were also added to discuss their influences. The indicator pollutants of this study included O₃, NO, NO₂, NO_x, etc. The results showed (1) ozone variations were strongly influenced by NO_x, and weather conditions about temperature and sunshine also caused influences; (2)

(1) 國立中興大學水土保持學系教授

(2) 國立中興大學水土保持學系研究生

ozone concentrations had higher trend in summer because of temperature and sunshine; (3) mean diurnal changes of ozone concentrations corresponded with that of sunshine amount, i.e., ozone variations were significantly influenced by sunshine; (4) mechanisms of ozone formation are complex, so space analysis should be used to study further.

(Key words: Ozone, Diurnal changes, San-I monitoring station)

前言

低濃度的臭氧在動物實驗上會傷害小呼吸道，甚至產生肺纖維化等永久傷害。另外，在志願者的研究中則發現會發生短暫性的肺功能異常，而在暴露 18 小時後，分析其氣管的分泌物卻呈現發炎反應。因此，若一再暴露於臭氧的環境下，可能會導致慢性肺病 (林杰樑, 2006)。臭氧除了威脅人體健康外，對植物亦造成相當程度的傷害 (陳帥如, 2003)，不但影響植物的生長及農作物的收成，也間接削弱經濟的發展。

Stephen 等 (1961) 指出，臭氧為二次光化產物，是由一次污染物 — 氮氧化物及非甲烷碳氫化合物經光化反應所產生。有些研究則認為臭氧的前驅物質為揮發性有機物 (VOCs) 及非甲烷碳氫化合物 (NMHC) 兩大類 (苗栗縣環保局, 2003; 蘇聖群, 2003; Cox and Shao-Hang, 1996; Sebald et al., 2000; Blanchard and Fairley, 2001)。而在歐洲、北美、澳洲以及日本等區域性研究中，對於臭氧濃度的監測是採用臭氧濃度加上其前驅物質 NO_2 ，即 $\text{O}_x (= \text{O}_3 + \text{NO}_2)$ 來表示，因其具有較佳的年度數據代表性，且相關研究指出，臭氧形成之前驅物質 NO_2 佔有部分重要地位 (Monks, 2000; Oltmans, 1981; Oltmans and Komhry, 1986; Oltmans Hiram Levy, II, 1994)。

在氣象因子中，包括氣溫、溼度、降雨、日照強度、風速、風向等對臭氧的形成、傳遞、累積等都有決定性的影響。柳中明 (1990) 研究指出，交通流量大的都會區在充足的紫外線、低風速或無風的情況之下，都容易使臭氧濃度升高。Krzyscin 等 (1998) 亦指出，太陽光中的紫外線 B (UV-B, 波長 280~320 nm) 穿透雲層照射在地球表面所形成的光波長，對於臭氧有一定程度的影響。

由上述可知，臭氧濃度高低是受到前驅物質濃度及其當時的氣候環境所影響。因本研究室先前曾利用相乘性分解模式來進行苗栗縣境內之苗栗與三義兩測站中臭氧濃度時間序列分析及比較 (陳鴻烈 & 羅惠芬, 2005、2006)，發現兩測站有類似的結果，亦即在長期趨勢因子方面，其臭氧污染濃度均呈現逐年增加的趨勢；在季節變動方面，其循環週期約為半年；另外，在循環變動方面，兩測站的大循環變動週期約為 4~5 年，小循環變動週期則維持在 5~7 個月之間。所以，本文將選用三義測站的數據，進一步研究臭氧一年度之區域變化情形，同時加入部分環境因子 — 氣溫、日照強度等來探討其對臭氧濃度的影響。

空氣污染物介紹

根據行政院環保署 (2006) 對空氣品質

的介紹，各項空氣污染指標的定義如下：

- 一、氣狀污染物：以氣體形態存於大氣中之污染物，如硫氧化物 (SO_2 & SO_3 合稱為 SO_x)、一氧化碳 (CO)、氮氧化物 (NO & NO_2 合稱為 NO_x)、碳氫化合物 (C_xH_y)、氯氣 (Cl_2)、氯化氫 (HCl)、氰化氫 (HCN)、二硫化碳 (CS_2)、氟化物氣體 (HF & SiF_4)、鹵化烴類 ($\text{C}_m\text{H}_n\text{X}_n$)、全鹵化烴類 (CFCS) 等氣體。
- 二、二氧化氮：係空氣中之氮與燃料中之氮化物經高溫燃燒氧化所產生，為具刺激性之赤褐色氣體，易溶於水，與水反應為亞硝酸與硝酸，具強氧化力，為引起光化學霧之前驅物質。
- 三、氮氧化物： NO & NO_2 的合稱。
- 四、碳氫化合物：為碳與氫之化合物，因燃燒不完全或汽油蒸發，吹漏出來而產生。
- 五、硫氧化物： SO_2 & SO_3 合稱為 SO_x 。
- 六、二氧化硫：為燃料中硫份燃燒與空氣中之氧結合者，為一具刺激臭味之無色氣體，易溶於水，與水反應為亞硫酸，為引起酸雨的主要物質。
- 七、臭氧：係一種由氮氧化物、反應性碳氫化合物及日光照射後產生之二次污染物。具強氧化力，對呼吸系統有刺激性，會引起咳嗽、氣喘、頭痛、疲倦及肺部之傷害，特別是對小孩、老人、病人或戶外運動者有較大影響；同時對於植物，包括農作物有不良影響；此外，對於人造材料，諸如橡膠 (輪胎等) 及油漆等均造成危害。

八、衍生性污染物：包括光化學霧及光化學性高氧化物。

九、光化學性高氧化物：經光化學反應所產生之強氧化性物質，如臭氧、過氧硝酸乙醯脂 (PAN) 等 (能將中性碘化鉀溶液游離出碘者為限，但不包括二氧化氮)。

十、PSI 值：依據空氣污染指標數值的修整原則，目前我國空氣品質狀況是以空氣污染指標 (PSI) 數值方式對民眾發布，此乃沿用美國環保署之制度。

研究方法

一般而言，空氣污染物皆會隨時間的變化而發生消長情形，影響原因很多，包括自然形成的污染源及人為污染源。因我們無法掌握自然形成的污染源，故本研究將採用人為污染源進行分析探討。

研究是採用苗栗縣境內之行政院環境保護署三義測站 93 年 1 ~ 12 月的數據來進行分析。數據取得之來源有二：一是利用環保署空氣品質監測站即時資料下載原始監測數據，另一則是購買環保署驗證及校正過之校正後監測數據。

利用電腦 EXCEL 的運算方式，將兩組數據中所有指標污染物 — 臭氧、一氧化氮、二氧化氮及氮氧化物進行 (一) 日變化情形與 (二) 四季變化情形之差異性比較，及 (三) 四季變化之 (濃度×時間) 計算。另外，還加入環境因子 — 溫度與日照變化來做進一步的討論，希望能找出其對臭氧濃度的影響。研究流程如圖 1 所示。

結果與討論

本研究所採用的數據有兩組：一組為環保署監測資訊處之原始監測數據；另一組為經該處修正並正式公布之校正後監測數據。為了確認兩組數據之合理性，本研究做了簡單的相關性分析。

(一) 原始數據分析

首先，將 93 年 1~12 月每日上午 10~11

時之即時測值中的 NO 和 NO₂ 濃度相加，並與同時段的 NO_x 進行比較，一共有 335 筆資料，結果如表 1 所示。其中，有 10 筆不合理的數據 (即 NO₂ 或 NO_x 數值為 0) 應先被扣除，所以實際資料剩下 325 筆。

本研究參考環保署監測資訊處之「數據有效性確認作業說明」，可知監測儀器之校正標準 (表 2) 中有關準確度的要求為±15%。若以此為標準，我們發現在表 1 的 325 筆資料中，誤差超過 15%的數據共有 89 筆，佔

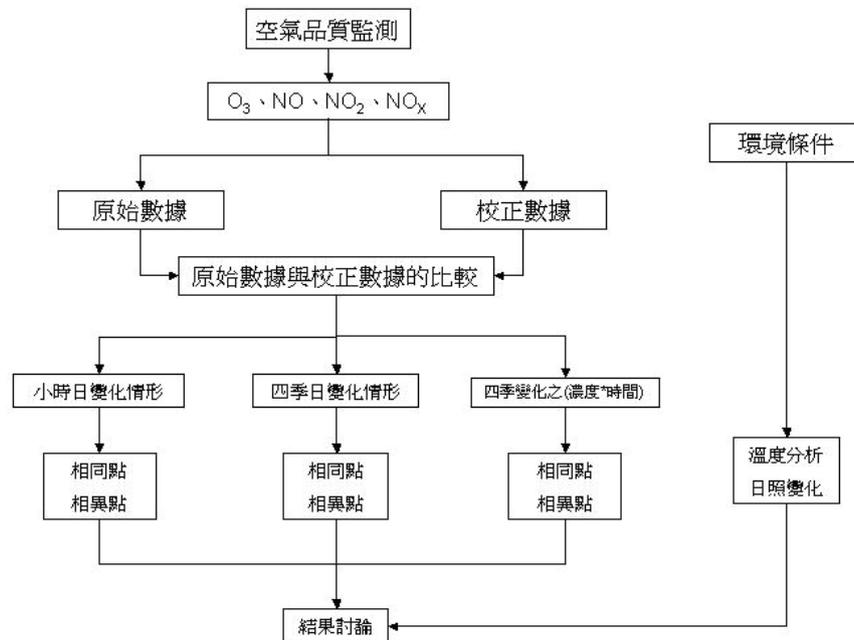


圖 1. 研究流程圖

Figure 1. Overview of research method.

27.38%；亦即在原始監測數據中，有 1/4 以上的資料可能是錯誤的。

表 1 的數據進一步分析，可得到表 3，亦即在 95%信賴水準下，只有 45.85%是正確的；而在 85%信賴水準下，則有 72.62%可達正確範圍。這樣的結果顯示，環保署所公布的即時

監測數據，在 95%信賴水準下，有一半以上 (54.15%) 的數據可能是錯誤的。不過，若以環保署的標準 — 85%信賴水準，則正確率可達 72.62% (表 3)。

表 1. 原始數據中 NO+NO₂ 與 NO_x 濃度之比較

Table 1. Comparisons between NO+NO₂ and NO_x concentrations in raw data.

0.00	7.58	6.09	-11.19	-6.93	0.00	2.71	24.84*	16.91*	-16.18*	-15.61*	-15.36*	0.00	0.00
0.00	-6.19	7.33	-22.31*	8.55	0.00	14.55	-6.17	4.14	14.78	24.39*	112.57*	0.00	0.00
0.00	18.89*	1.67	27.08*	-16.74*	-12.90	-11.21	-9.91	-19.60*	23.24*	18.67*	-30.04*	0.00	0.01
-0.01	10.59	-6.37	5.36	11.78	65.67*	1.47	20.53*	-5.83	-15.80*	-19.64*	-4.72	0.00	0.01
-0.01	-18.65*	3.57	40.66*	11.46	-16.97*	18.67*	6.30	3.03	27.70*	33.79*	11.43	0.00	0.00
0.00	#DIV/0!	-4.64	-53.49*	2.24	13.57	-2.69	-11.93	-4.41	2.98	4.68	0.22	0.00	0.00
0.00	4.62	-2.71	1.16	-15.05*	-6.13	-4.60	11.43	8.45	6.82	-10.61	-0.91	0.00	-0.01
0.00	16.99*	-1.15	-20.81*	-6.02	16.90*	-11.89	-7.71	-4.78	-26.80*	-3.88	-3.96	0.00	0.00
0.01	-2.21	#DIV/0!	-2.36	-1.38	-10.64	-4.85	-2.32	-8.22	#DIV/0!	7.41	12.58	0.00	0.01
0.00	-5.97	-4.51	-11.52	11.79	-6.35	#DIV/0!	0.34	9.88	-0.62	-16.28*	35.81*	0.00	0.00
0.00	-2.02	4.17	39.12*	18.75*	#DIV/0!	3.25	-3.10	15.91*	-2.90	-1.96	-26.08*	0.00	0.00
0.00	-2.18	-4.39	-32.25*	15.66*	29.08*	3.76	9.69	5.24	6.15	11.55	171.24*	0.00	-0.01
0.00	0.48	7.33	8.37	0.00	-20.75*	-7.74	-5.20	-24.88*	-17.23*	-10.92	-32.72*	0.00	0.00
0.00	21.28*	15.21*	133.99*	0.00	3.20	1.03	2.04	31.87*	31.06*	-2.26	-4.40	0.00	0.00
0.00	34.99*	10.42	8.50	0.01	-5.15	-6.52	-2.77	-27.65*	-5.37	-5.22	2.68	0.00	#DIV/0!

表 1. 原始數據中 NO+NO₂ 與 NO_x 濃度之比較 (續)

Table 1. Comparisons between NO+NO₂ and NO_x concentrations in raw data (continued).

-0.01	-19.72*	-9.96	-37.88*	0.01	-0.62	#DIV/0!	18.84*	#DIV/0!	6.89	2.64	4.93	0.00	0.00
-0.01	-3.68	-43.04*	-1.66	0.00	9.93	40.81*	39.02*	-16.83*	-6.34	22.49*	-6.93	0.00	0.00
0.00	9.40	-19.20*	52.03*	0.00	-8.84	-22.21*	1263.26*	13.70	16.02*	-10.52	-1.07	0.00	-0.18
-0.01	-3.36	2.43	25.51*	0.00	-5.53	6.07	-87.93*	22.51*	-8.11	7.04	0.00	0.00	2.69
-16.29*	18.48*	35.09*	72.09*	0.00	5.51	2.36	-11.05	-5.69	-7.34	1.66	-0.01	0.01	0.22
-1.07	159.80*	-44.25*	-6.23	#DIV/0!	0.97	-5.70	-12.75	-9.42	79.42*	-0.15	0.00	0.00	-15.46*
8.20	-24.88*	-24.85*	-16.86*	0.01	12.90	26.61*	2.23	28.20*	-24.79*	5.51	0.00	0.00	3.38
-11.57	5.95	158.15*	183.92*	0.00	-6.41	-13.40	-2.99	-9.69	#DIV/0!	-11.22	79.36*	0.00	-0.39
-1.95	-12.75	-29.67*	-51.67*	-0.01	-1.09	-8.31	17.96*	1.88	1.94	4.54	-21.47*	0.00	

註：表中數據之計算方式為 $\frac{[NO_x] - [NO + NO_2]}{[NO_x]} \times 100\%$ ；打上「*」的數據表示誤差超過 15%；

#DIV/0!表示不合理的數據 (即 NO₂ 或 NO_x 數值為 0)。

表 2. 自動監測設施之績效查核數據品質標準

Table 2. Quality standards of checked data for auto-monitoring equipments.

監測項目	準確度	線性	斜率	截距
氮氧化物 (NO _x)	± 15%	≥ 0.9950	0.85 – 1.15	± 3% F.S.
臭氧 (O ₃)				

註：每台儀器在每天的凌晨 3 點會自動進行校正。

(二) 校正後數據分析

將環保署公告之校正後數據用同樣的方式計算出誤差 (表 4)，結果發現在 95% 的信賴水準之下，除了 4 個無效值外，其餘都落在正確範圍內；亦即經校正後，NO+NO₂ 和 NO_x 數據間的差距都較即時公佈的原始數據之結果來的小。根據環保署 (2004) 「空氣品質監測品質保證作業」程序中的規定：監測數據通過有效性確認作業後，該值方為有效測值，而數據有效性確認作業之不合理數據

篩選原則為：

表 3. 原始監測數據正確性分析
Table 3. Accuracy analysis of raw data.

分析項目	95% 信賴水準	85% 信賴水準
錯誤率 (%)	54.15	27.38
正確率 (%)	45.85	72.62

表 4. 校正數據中 NO+NO₂ 與 NO_x 濃度之比較

Table 4. Comparisons between NO+NO₂ and NO_x concentrations in corrected data.

0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	-0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
#DIV/0!	-0.17	0.00	0.00	0.06	0.00	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	#DIV/0!
-0.04	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.13	0.00	0.00	-0.08	0.00
0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	-0.05	0.00	-0.04	0.00
0.05	-0.10	0.00	-0.10	0.00	-0.08	0.00	0.00	-0.13	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.00	-0.17	0.00	0.00	0.00	0.04
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.06	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.00
0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.05	-0.10	-0.07	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	-0.12	0.00	#DIV/0!	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.00
0.00	-0.08	0.17	-0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00
0.00	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
0.00	-0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00
-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.10
0.07	0.00	-0.07	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.06	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	-0.13	-0.10	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.07	0.09
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.00	0.00
-0.07	0.00	0.04	-0.06	0.00	0.09	0.00	0.00	-0.05	0.00	0.00	-0.10	0.00	0.00
0.00	0.04	0.14	0.12	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
-0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	#DIV/0!	0.07	0.00	-0.10	0.09	0.00	0.00
0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.08
0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	0.00	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	

註：表中數據之計算方式為 $\frac{[NO_x] - [NO + NO_2]}{[NO_x]} \times 100\%$ ；#DIV/0! 表示不合理的數據 (即 NO₂ 或 NO_x 數值為 0)。

- (1) 相對溼度大於 100%。
- (2) 周圍溫度低於露點溫度。
- (3) 監測數據違反監測項目間之數學關係式，例如： $[NO_x] \geq [NO] + [NO_2]$ 、 $[THC] \geq [CH_4] + [NMHC]$ 。

至於實際的校正方法，因本研究無從得知，故只能依環保署公告之監測數據做分析而求得表 4。

若參考環保署監測資訊處「數據有效性確認作業說明」中監測儀器之校正標準（表

2），其準確度要求為 $\pm 15\%$ ，則校正後的數據（表 4）皆在此範圍內。

(三) 指標污染物日變化情形

各指標污染物之日變化情形如圖 2 與圖 3 所示，由圖中可發現，原始與校正兩組數據的關係曲線相似，但圖 3 所呈現的變化曲線較為光滑，此乃因監測數據已經由環保署專業人員修正。至於圖 2，雖然畫出來的變化曲線較不光滑，但其變化情形大致與圖 3 相似。

1. 臭氧 (O₃) 分析

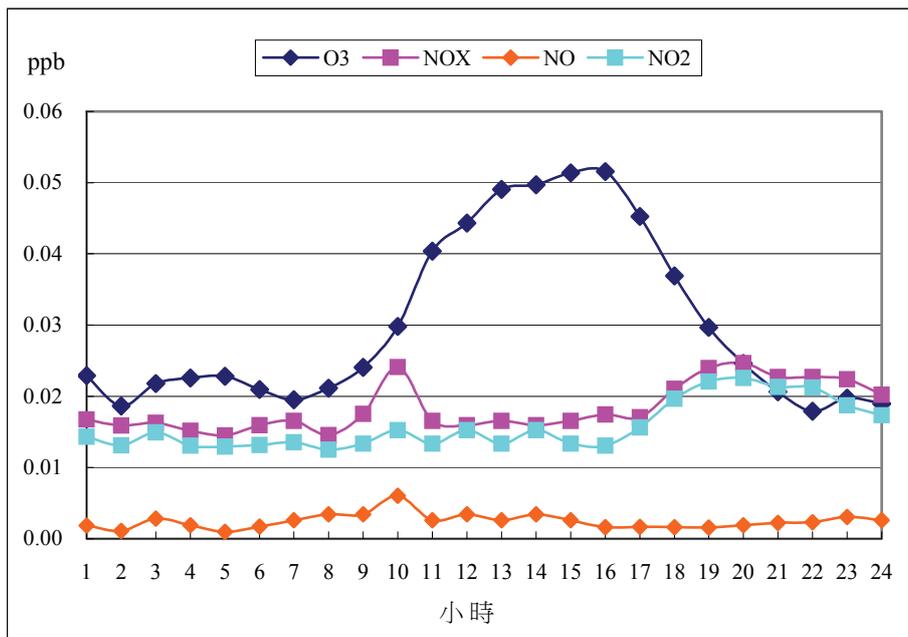


圖 2. 各指標污染物之日變化情形 (原始數據)

Figure 2. Diurnal changes of every pollution index (raw data).

由圖 2 可看出臭氧的形成在 12 到 15 點達到高峰；但圖 3 中，臭氧的高峰多維持了 1 個小時，亦即到 16 點才逐漸下降。 臭氧的形成跟溫度有正相關的變化，且臭氧為二次

污染物，是由光化反應產生，所以臭氧濃度在中午達到高峰期是合理的。

此外，研究指出：清晨近地面處極易形

成逆溫層，不利於污染物之擴散，故空氣品質較差 (湯健文，2002；Cox and Shao-Hang，1996)。由圖 2 與圖 3 中我們可以發現臭氧濃

度從清晨 7 點開始增加，此一現象即可印證上述的說法。

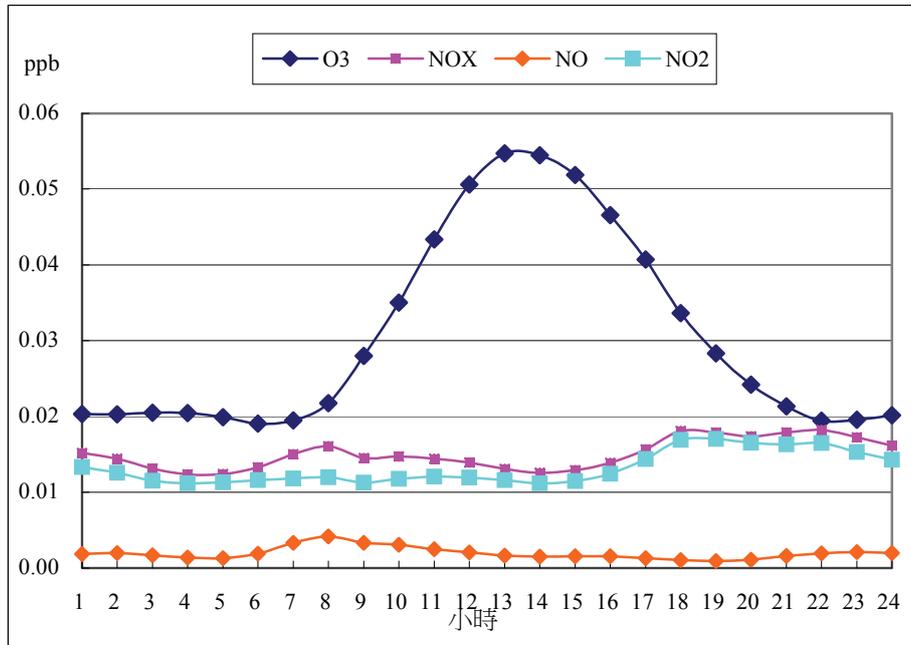


圖 3. 各指標污染物之日變化情形 (校正數據)

Figure 3. Diurnal changes of every pollution index (corrected data).

2. 氮氧化物 (NO_x) 分析

圖 3 中 NO_x 的高峰出現時間在 8 點及 18~19 點的位置；至於圖 2，NO_x 的高峰較晚出現，大約慢了 2 小時，分別在 10 點及 20 點左右出現，且濃度也較圖 3 來的高。

早上及傍晚為交通尖峰時間，車流量增加，相對的氮氧化物的濃度亦增加，此可解釋圖 2 和圖 3 中 NO_x 高峰出現的位置。因氮氧化物為形成臭氧之重要前驅物，經過光分解後，在某些情況之下，氮氧化物即會形成臭氧。因此，氮氧化物 (NO_x) 被視為臭氧形成的控制因子之一 (Cox，1996)。

3. 一氧化氮 (NO)

由圖 2、圖 3 可知，NO 變化曲線之高峰幾乎與 NO_x 同時出現。在化學反應中，NO 為中間產物，雖然濃度偏低，但高峰出現時段與 NO_x 一致，故其濃度亦會影響生成物 O₃ 之變化情形 (Lastovicka，2001；Zanis，2001；Darrall，1989)。

4. 二氧化氮 (NO₂)

NO₂ 變化情形對臭氧的影響較一氧化氮來的大，圖 3 顯示，NO₂ 的變化曲線和 NO_x 類似，高峰出現在 18~19 點；至於圖 2，NO₂ 曲線則在 10 點及 19~20 點附近有高峰出現，較圖 3 晚 1~2 小時。

圖 2 和圖 3 也顯示，上午出現的 NO₂ 高

峰濃度會影響臭氧的形成；至於傍晚出現的 NO₂ 高峰，因當時氣溫較低，日照較弱，所以臭氧的濃度並未受到影響而增加。

雖然臭氧的形成機制非常複雜，但由上述討論，我們可以推測「溫度」可能是臭氧形成的控制因子之一。因此，本研究後半段將考慮溫度變化對臭氧的影響。

(四) 指標污染物四季變化情形

為了研究溫度與臭氧的關係，我們將原始與校正兩組數據的臭氧濃度進行四季分析，其變化情形分別如圖 4 和圖 5。然後，我們利用數學積分的運算，將曲線面積 (=濃度×時間) 進行濃度變化分析，其結果如表 5 和表 6。其中，四季的劃分是以 2~4 月為春季，5~7 月為夏季，8~10 月為秋季，11~1 月為冬

季。圖 4 為原始監測數據，所以曲線變化較為不規則；圖 5 因是校正後的數據，故曲線變化較為平滑。

1. 春季 (spring)

由圖 5 校正後數據可看出，春季的臭氧濃度在開始的第 1 個小時就僅次於冬季，是第二高濃度。整體而言，春季的臭氧濃度從上午 8 點左右開始往上攀升，15 點達到最高峰，然後開始往下降，是所有季節中最晚出現的一個高峰，也是高峰濃度值最低的一個。

至於圖 4 (原始數據)，春季的臭氧濃度在開始的第 1 個小時就是四季當中最最高的一個，且高峰出現的時間也最早。亦即早上 6~7 點時就出現第一個高峰，9 點又出現次高峰，不過，高峰都只維持 1~2 小時左右。

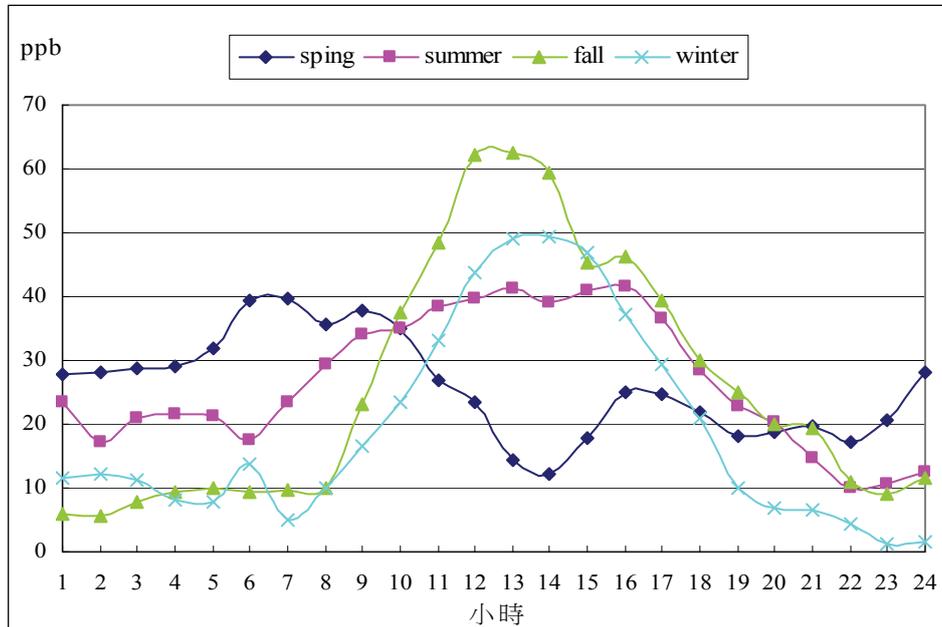


圖 4. 臭氧的季節變化情形 (原始數據)

Figure 4. Seasonal variations of ozone (raw data).

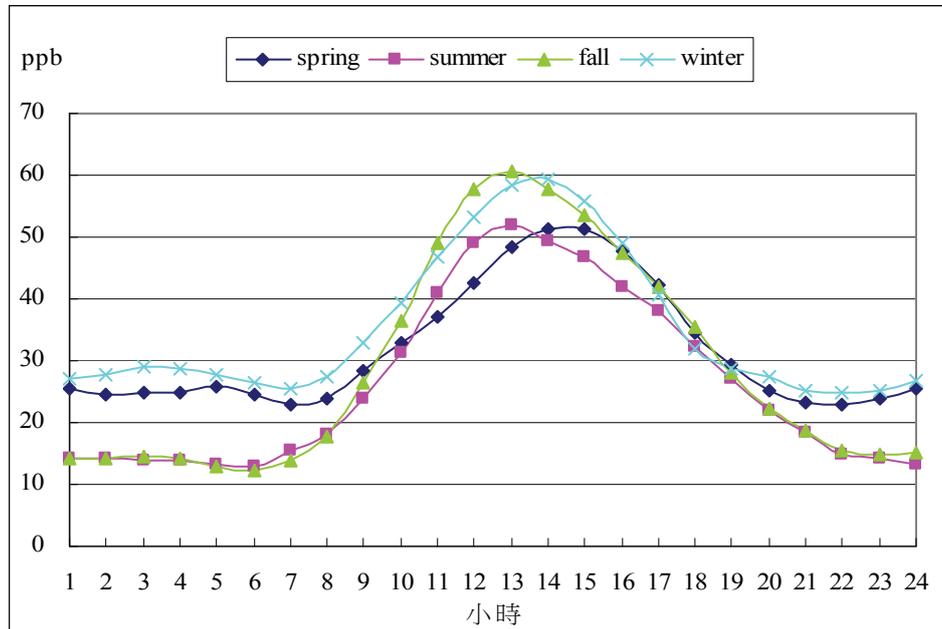


圖 5. 臭氧的季節變化情形 (校正數據)

Figure 5. Seasonal variations of ozone (corrected data).

2. 夏季 (summer)

由圖 5 可知，夏季的臭氧濃度在開始的第 1 個小時較春季為低，而從早上 6 點左右出現上升的趨勢，直到中午 13 點達到最高峰，高峰出現的時間則較春季為早。

圖 4 中夏季開始的濃度是四季當中第 2 高的，一開始，在凌晨 2 點的時候出現一的低點，到了清晨 6 點也出現一個低點，隨後濃度才逐漸上升，並形成一個較平穩的上升趨勢，而在中午 13 點左右達到高峰。

3. 秋季 (fall)

由圖 5 可看出，秋季的臭氧濃度在開始的第 1 個小時幾乎和夏季一樣，而高峰出現的時間也幾乎跟夏季一致，出現在 13 點附近。此外，秋季的高峰濃度是所有季節中最

高的，達 60 ppb 左右，且高峰出現的時間也是四個季節中最早的。

至於圖 4，可看出秋季的臭氧濃度在開始的第 1 個小時是最低的，不過高峰出現的濃度卻最高，可達 63 ppb。高峰出現的時間同樣在中午 12~13 點左右，此外，16 點亦出現一個小高峰，然後臭氧濃度才逐漸下降。

4. 冬季 (winter)

圖 5 中有關冬天的臭氧濃度，在開始的第 1 個小時即為四個季節中的最高濃度，此外，他的高峰濃度僅次於秋季，出現的時間在下午 14 點，僅早於春季的高峰時間。

圖 4 顯示冬季在上午 7 點左右出現一個低峰，其後濃度逐漸攀升，最高峰出現在 13~14 點附近，為四季中的第二高，其後濃度

則逐漸下降。

(五) 四季濃度×時間

四季濃度×時間的計算方法如下

$$\Sigma = [(C_i + C_{i+1}) \times H]/2 \quad i = 1, 2, 3, \dots$$

Σ ：濃度時間

C_i ：第 i 個小時的濃度值

C_{i+1} ：第 $i+1$ 個小時的濃度值

H ：1 小時

我們可以利用統計方法計算出每一季的濃度時間，並進行分析研究，分析結果如表 5 及表 6 所示。

我們將表 5 和表 6 中的數據由大到小排列，可發現表 5 依序為：夏天 > 秋天 > 春天 > 冬天，表 6 則為：冬天 > 春天 > 秋天 > 夏天，和表 5 的結果完全相反。

表 5. 四季曲線面積 — 濃度×時間
(原始數據)

Table 5. Areas of seasonal curve — concentration × time (raw data).

季節	濃度×時間	排序
Spring	593.77	3
Summer	622.15	1
Fall	608.52	2
Winter	453.22	4

表 6. 四季曲線面積 — 濃度×時間
(校正數據)

Table 6. Areas of seasonal curve — concentration × time (corrected data).

季節	濃度×時間	排序
spring	738.39	2
summer	617.78	4
fall	680.35	3
winter	818.65	1

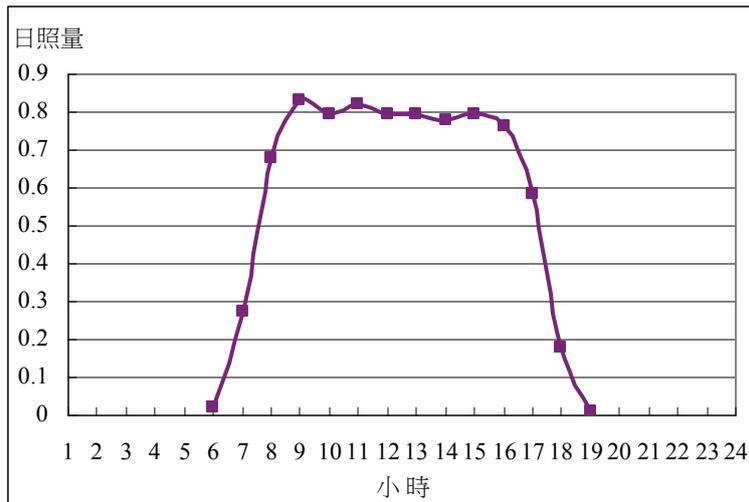


圖 6. 日照變化

Figure 6. Variations of sunshine.

(六) 氣象站資料

我們採用離苗栗最近的新竹及豐原兩氣象站之日照資料進行研究，其結果如圖 6 所示。由圖中可看出，從清晨 6 點開始有日照，而在早上 9 點達到巔峰，一直維持到下午 16 點，其後日照量才逐漸下降，其間維持了 7~8 個小時之久，與臭氧達高峰的時間相吻合。

因臭氧為光化學性氧化物，跟日照量有正相關性的發展。He and Huang (1996) 研究指出，臭氧的傳輸及變化受到不同濃度氮氧化物及溫度的影響很大；此外，臭氧的循環亦受到陽光 (sunlight, hv) 的影響。其他會影響臭氧發生的條件還包括：雲量、氣溫、氣壓、相對溼度、風速等 (Aneja, 1999; Austin, 1998)。

從圖 4、圖 5 可發現，除了圖 4 的春季變化曲線外，其餘季節的臭氧濃度高峰都出現在上午 9 點到下午 16 點左右，與圖 6 的日照變化一致，由此可知，臭氧的變化受到陽光的影響很大。

若由氣溫的變化 (圖 7) 來看，氣溫從三月以後開始上升，七、八月達到最高峰，之後則緩慢的下降。我們將四季的平均溫度進行排列，由高到低依序為：夏天 > 秋天 > 春天 > 冬天，其結果和表 5 的排序一致，但和表 6 卻完全相反。此一結果或許在提醒我們，數據經校正後，可能會背離實際情形 (表 6)，亦即原始數據才能解釋許多現象的實際面貌 (表 5)。

由表 5 可知，夏季時臭氧的「濃度×時間」變化為四季之冠，而圖 7 亦顯示夏季的月平均溫度達最高峰，再加上夏天為颱風好發季節，是否因氣壓的關係容易造成臭氧濃度升高或累積的情形，都值得我們進一步討論。不過，可以確定的是，夏季為臭氧濃度最高的季節。

依原始數據所分析的【濃度×時間】資料 (表 5) 來看，夏季的數據為四季之冠，符合夏天高溫，臭氧濃度升高的趨勢；至於校正後的

分析數據 (表 6)，其中【濃度×時間】最高者為冬天，以溫度變化情形來看，實難解釋。

圖 8 顯示秋季的日照量高於春季，故其平均溫度亦高於春天，此外，秋天有時會發生秋颱，但是否會像夏天一樣易發生濃度累積，而使得臭氧升高的情形，值得我們進一步探討。至於冬天，因溫度較低，加上較無日光的照射，所以冬天的臭氧濃度較低是可以理解的。

圖 8 的季節日照變化趨勢大致與圖 7 類似，只有在 9 及 11 月出現相異點，不過總量還是和圖 7 一致，所以我們更加確認「溫度」與「日照量」是影響臭氧生成的環境因素。

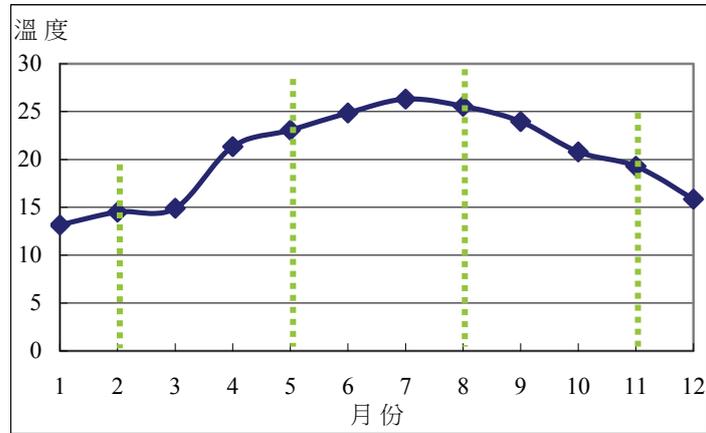


圖 7. 月平均溫度變化

Figure 7. Variations of temperature for monthly average.

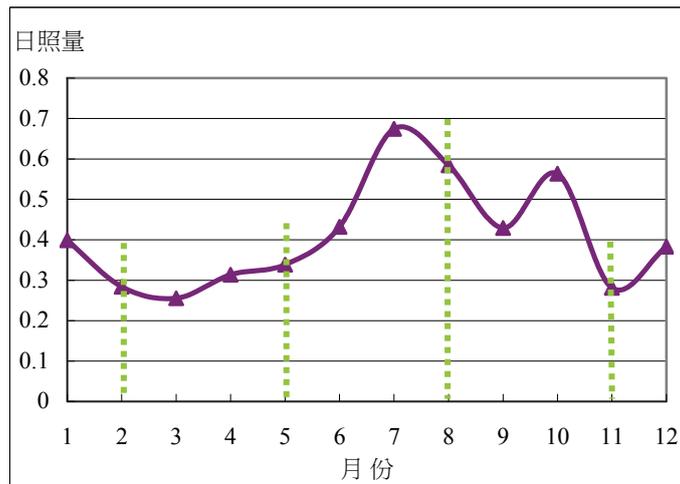


圖 8. 季節日照變化

Figure 8. Variations of seasonal sunshine.

結論

我們利用小時平均的統計來計算三義測站、新竹氣象站及豐原氣象站的監測數據，可成機制複雜，加上本研究是採開放空間，環境

中有許多我們未考慮的複雜變化，但還是可以得到下面的結論：

- (一) 臭氧的變化情形受到氮氧化物以及當時的氣候條件（溫度、日照）之影響頗大。夏季因溫度及日照的關係，使得臭

氧濃度有較高的趨勢；不過，颱風形成前的氣候型態（低氣壓、無風或微風）

是否會影響臭氧的濃度累積，則尚待進一步確認。此外，原始數據資料的日變化情形及【濃度×時間】變化均顯示臭氧的高濃度都出現在高溫的時候，此一結果較符合臭氧變化的背景條件。

(二) 臭氧濃度日平均變化與日照量的日平均變化一致，此外，因紫外線對臭氧的形成有貢獻，所以我們可以確認，臭氧的變化情形受到日照的影響很大。臭氧的形成機制複雜，因此，希望未來能加入空間分析來做進一步的研究。

參考文獻

1. 行政院環境保護署 (2004), 「空氣品質監測品質保證作業」, 網址：<http://taqm.epa.gov.tw/emc/qalab/index.htm>。
2. 行政院環境保護署 (2006), 「空氣品質監測：空氣污染指標」, 網址：<http://taqm.epa.gov.tw/emc/default.aspx?pid=b0201&cid=b0205>。
3. 林杰樑 (2006), 「台灣常見環境病」, 網址：http://www.greencross.org.tw/toxin/environment/enviro_index.htm。
4. 苗栗縣環境保護局 (2003), 「九十二年度空氣品質改善及污染源減量計畫」, 新系環境技術有限公司承辦。
5. 柳中明 (1990), 「臭氧光化生成與台北盆地區域環流」, 工業污染防治, 33 : 28 - 57。
6. 陳帥如 (2003), 「環境綠化植物對臭氧及二氧化硫之抗耐性比較」, 碩士論文, 國立台灣大學。
7. 陳鴻烈、羅惠芬 (2005), 「臭氧濃度時間序列分析之研究」, 水土保持學報, 37(2) : 199 - 208。
8. 陳鴻烈、羅惠芬 (2006), 「不同測站臭氧濃度時間序列分析之比較研究」, 水土保持學報, 38(1) : 55 - 66。
9. 湯健文 (2002), 「類神經網路於因果關係模型與時間數列模型之應用」, 碩士論文, 中華大學。
10. 蘇聖群 (2003), 「NO_x 與 NMHC 濃度對臭氧產生之影響探討」, 碩士論文, 國立中興大學。
11. Aneja, V. P., R. G. Oommen, A. J. Riordan, S. P. Arya, R. J. Wayland and G. C. Murray (1999), "Ozone Patterns for Three Metropolitan Statistical Areas in North Carolina, USA", *Atmospheric Environment*, 33 (30): 5081 - 5093.
12. Austin, J (1998), "Some Ideas on the Further Development of a Stratospheric Ozone Climatology", *Advances in Space Research*, 21 (10): 1393 - 1402.
13. Blanchard, C. L. and D. Fairley (2001), "Spatial Mapping of VOC and NO_x-Limitation of Ozone Formation in Central California", *Atmospheric Environment*, 35 (22): 3861 - 3873.
14. Cox, W. M. and C. Shao-Hang (1996), "Assessment of Interannual Ozone Variation

- in Urban Areas from a Climatological Perspective” , *Atmospheric Environment*, 30 (14): 2615-2625.
15. Darrall, N. M. (1989), “The Effect of Air Pollutants on Physiological Processes in Plants” , *Plant, Cell & Environment*, 12: 1-30.
16. He, D. and M. Huang (1996), “A Numerical Study on Tropospheric Ozone over China” , *Atmospheric Environment*, 30 (13): 2449-2451.
17. Krzyscin, J. W., M. Degorska and B. Rajewska-Wiech (1998), “Seasonal Acceleration of the Rate of Total Ozone Decreases over Central Europe: Impact of Tropopause Height Changes” , *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 60 (18): 1755-1762.
18. Lastovicka, J. (2001), “Nitric Oxide Densities and Their Diurnal Asymmetry in the Upper Middle Atmosphere as Revealed by Ionospheric Measurements” , *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 63 (1): 21-28.
19. Monks, P. S. (2000), “A Review of the Observations and Origins of the Spring Ozone Maximum” , *Atmospheric Environment*, 34 (21): 3545-3561.
20. Oltmans, S. J. (1981), “Surface Ozone Measurements in Clean Air” , *Journal of Geophysical Research*, 86: 1174-1180.
21. Oltmans, S. J. and W. D. Komhry (1986), “Surface Ozone Distribution and Variations from 1973-1984 Measurements at the NOAA Geophysical Monitoring for Climatic Change Baseline Observations” , *Journal of Geophysical Research*, 91: 5229-5236.
22. Oltmans Hiram Levy, II S. J. (1994), “Surface Ozone Measurements from a Global Network” , *Atmospheric Environment*, 28 (1): 9-24.
23. Sebald, L., R. Treffeisen, E. Reimer and T. Hies (2000), “Spectral Analysis of Air Pollutants Part 2: Ozone Time Series” , *Atmospheric Environment*, 34 (21): 3503-3509.
24. Stephen, E. R., E. F. Darley, O. C. Taylor, and W. E. Scott (1961), “Photochemical Reaction Products in Air Pollution” , *Int. J. Air Water Pollut.*, 4: 79-100.
25. Zanis, P., C. S. Zerefos, S. Gilge, D. Melas, D. Balis, I. Ziomas, E. Gerasopoulos, P. Tzoumaka, U. Kaminski and W. Fricke (2001), “Comparison of Measured and Modeled Surface Ozone Concentrations at Two Different Sites in Europe During the Solar Eclipse on August 11, 1999” , *Atmospheric Environment*, 35 (27): 4663-4673.

95年10月23日收稿
96年06月01日修改
96年06月09日接受

水土保持學報 41(1) : 1-16 (2009)
Journal of Soil and Water Conservation, 41(1) : 1-16 (2009)