

過氧硝酸乙醯酯之監測

薛威震

前言

所謂二次空氣污染物，是指有別於直接由污染源排放，而由污染源排放後在環境中進一步反應才生成的污染物，因此又稱衍生性污染物。雖稱之為「二次污染」，但是它對於人類生活環境的影響卻不見得比直接排放的一次污染來得少，例如：過氧硝酸乙醯酯 (Peroxyacetyl nitrate, PAN)、臭氧 (O₃)、醛類、酮類、硝酸及硝基多環芳香烴 (NPAHs) 等皆為因原生性污染物經由光化反應產生之二次污染物，其中O₃、PAN等過氧化物，會造成人們流淚、眼睛刺痛 (PAN濃度 118 ppbv以上時)，對植物而言，會造成菠菜、高苜、萵菜等農作物葉下表面出現亮銅斑與銀白斑的危害 (PAN濃度 15 ppbv以上時)，本文即對光化產生之高氧化物 PAN的監測作一介紹。

高氧化物 PAN 的生成

PAN 的生成條件，需要有日照 (紫外線提供能量)、氮氧化物及碳氫化合物 (即所謂光化前趨物) 同時存在的環境。臺灣地區日照充足，若再預到工業或汽機車等排放的碳氫化合物與氮氧化物等存在時，就容易因進行光化反應而產生高氧化性污染物 PAN。

PAN 自動監測儀

至於 PAN 的監測，要克服的第一大難題就是 PAN 太不穩定而半衰期短，於 27 °C 環境下每 30 分鐘濃度即衰減一半，因此商業化之標準品不易取得，增加定量分析之困難度。本文所介紹的 PAN 自動分析儀 (如圖 1) 所配備的校正系統，採用線上製備標準品，可以排除了這項困擾，它是以定流率的 NO 標準氣體與丙酮及零級空氣混合後，經紫外光連續線上光合成 PAN，適當稀釋為確認濃度之標準氣體經進樣系統迴路導入氣相層析儀，之後的自動分析就能獲得準確的 PAN

濃度，此設備之定量極限可達 44 pptv，本研究常用之檢量線範圍則約為 0.5~15 ppb。層析儀部分的設計則為，空氣進入寬口徑之毛細管柱層析（例如：DB1/DB5），分離出 PAN 成分後以電子捕捉偵測器（ECD）偵測定量，GC 係以 PC 程式（ADAM 32）控制，樣品之取樣分析則每 10 分鐘一個週期。



圖 1 PAN GC 自動監測儀（包括標準品製備及層析檢測部分）

儀器下方為 PAN 標準品製備系統，包括 NO 流量控制部分、丙酮滲透管、紫外線光照 PAN 生成室以及稀釋氣體流量控制部分，上方則為溫控層析及電子捕捉偵檢器部份。

監測結果與討論

圖 2 所示為 PAN 自動監測儀的實際監測結果之 24 小時變化趨勢如圖 2，因日出後紫外線強度逐漸增強，促使 NO_x、HC 等反應生成光化產物，PAN 濃度約於午後達最大值，日落後因紫外線減弱，PAN 濃度逐漸下降至夜間殘存的低濃度值；根據過去 93 年起對臺灣北、中、南地區之監測結果顯示，24 小時平均值皆約 1 ppbv 或更低，而最大小時值大約為 10 ppbv 以下，但並未測出高於 15 ppbv 之濃度。相較國外情形，如 1997 年 2 月至 3 月墨西哥市有 5 日之最高值超過 30 ppb 以上，顯示國內 PAN 污染情形並無顯著偏高，惟應予重視。而 1987

年美國加州環保機構曾針對南加州 3 5 個沿海地區場址作監測，發現冬季測值較高，其濃度分布為 13 - 19 ppb,最高值達 30 ppb,其中 Azusa 城市最高值為 13 ppb,經積極改善後，於 1997 年監測 Azusa 城市最高值已降至 4.8 ppb,顯見光化污染是可以改善的，若交通運輸儘可能使用大眾捷運系統及共乘方式，且工廠做好污染防治清潔生產降低污染物排放，則不論直接排放的一次污染或於環境中再反應產生的二次污染都可以獲得改善。

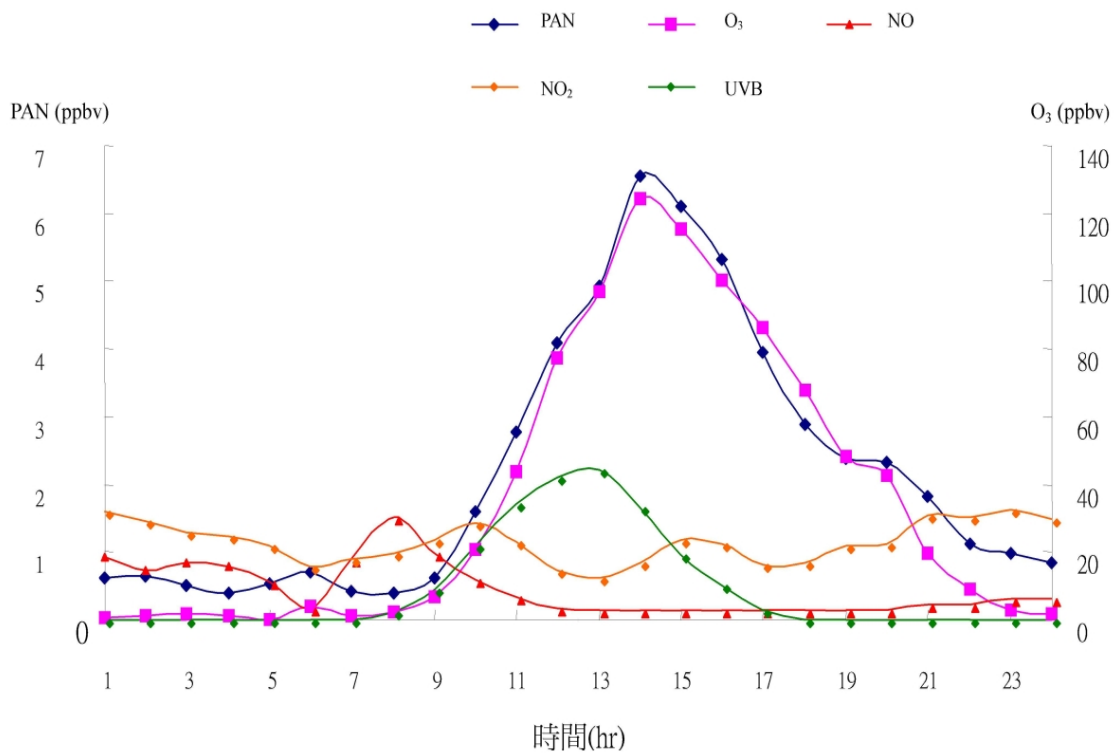


圖 2 PAN及O₃濃度 24 小時變化趨勢

日出後紫外線強度逐漸增強，促使 NO_x、HC 等反應生成光化產物，PAN 濃度約於午後達最大值，日落後因紫外線減弱，PAN 濃度逐漸下降至夜間殘存的低濃度值。本日監測結果 PAN 濃度最大小時值約為 6.8 ppbv，光化產生之臭氧則常與同為光化反應產生之高氧化物 PAN 濃度變化趨勢一致。