

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

石化產業有害廢氣排放逸散之特徵研究

子計畫 1：石化產業排放衍生性二元酸之生成變異探討變異探討

子計畫主持人：蔡瀛逸

計畫參與人員：翁子翔、簡偉庭

一、中文摘要

二元酸的污染來源主要為石化燃料及生物質量燃燒等原生性污染，與人為及生物源的有機前驅物的光化反應導致之二次污染。本研究探討受石化產業影響之大氣環境在不同污染時期之氣膠溶解性無機鹽類與二元酸之濃度變異，結果顯示氣膠組成， $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NO}_3^-$ 或 $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{NH}_4^+$ 之趨勢一直是南台灣大氣氣膠組成之特性。

然而在高污染時期，代表交通排放之 NO_3^- 污染源顯著貢獻在氣膠濃度的增量。 $\text{PM}_{2.5}$ 或 PM_{10} 中之二元有機酸總量平均約佔大氣微粒質量濃度 0.8–1% 的含量。其中氣膠二元有機酸含量以 oxalic acid 為最大量。在高污染時期，在 $\text{PM}_{2.5}$ 或 PM_{10} 氣膠二元酸主要轉化成 oxalic acid，其所佔總分析之二元酸的比例，從非高污染時期的 69%，上升至 73–80%，顯示高碳數的二元有機酸在大氣中裂解，最後轉化為二個碳鍵(C2)之 oxalic acid 的最終產物。本研究結果，可提供空品模式模擬之參考。

關鍵詞：石化燃料、乙二酸、丙二酸、丁二酸、日夜濃度

Abstract

Dicarboxylic acids are ubiquitous in the troposphere and one of important organic matters, resulting from marine pathway, fossil fuel burning, biomass burning, cooking, forest biosource and anthropogenic emissions. This study focused on the concentration variations of water-soluble inorganic species and dicarboxylic acids in aerosol during different air quality -periods. The results reveal the concentration of SO_4^{2-} always exceeded contents of NO_3^- and NH_4^+ within both fine and coarse fractions. However, the increase of NO_3^- , presenting the traffic emission, was significant during the period of episode. The percentage contribution of dicarboxylic acids in both $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} was 0.8-1.0 % by mass. Oxalic acid was the biggest single dicarboxylic acids. During the episode, the transformation percentage of dicarboxylic acids in

both PM2.5 and PM10 increased significantly. The percent of oxalic acid in measured dicarboxylic acids raised from 69 % during non-episode to be 73-80 % during episode, indicating the more carbon-bonding dicarboxylic acids decomposed to be 2 carbon-bonding products, oxalic acid during the period of episode. These results can offer the estimation for air quality model application. Keywords: fossil fuel burning, oxalic acid, malonic acid, succinic acids, diurnal variations.

一、緣由與目的物源的有機前驅物的光化反應導致之二次污染(Chebby and Carlier, 1996) , 此二元酸二元酸的污染來源主要為石化燃料及的二次污染源之所以重要, 乃是二元酸因

生物質量燃燒等原生性污染, 與人為及生芳香族碳氫化合物及烷烯炔類的光化反應所產生(Kalberer et al., 2000)。石化燃料中的汽油成分其有機物在大氣中經由光化反應間接形成 succinic(C4)、malonic(C3)、oxalic(C2) 等不同碳數之二元有機酸(Hatakeyama et al., 1987) ; 而來自於海洋飛沫之不飽和脂肪酸也經由 O₃ 混合及光化分解後間接分解為 2 個碳至 9 個碳不等之單元酸及二元酸(Kawamura et al., 1996)。

二元酸貢獻在都市及半都會地區氣膠總碳量的 1-3 % , 而在偏遠海岸環境則可達 10 % , 隨地點

的不同則含量互異(Khwaja, 1995 ; Kawamura and Sakaguchi, 1999)。在中國南京地區, 二元酸貢獻在氣膠總碳量則達 3-8 % (Wang et al., 2002) 。這些二元酸中, 一般以草酸(oxalate)為主要物種, 依序為縮蘋果酸(malonate) 及琥珀酸(succinate) (Kawamura et al., 1996) 。其中草酸在偏遠環境, 濃度介於 10-50 ng m⁻³ , 至於都市地區可達到 900 ng m⁻³ 的濃度(Kawamura and Sakaguchi, 1999) 。

由上述的文獻探討均顯示氣膠二元酸的組成特性與生成在大氣環境的重要性。因此, 本研究針對南台灣石化產業所會影響地區之大氣 PM2.5 及 PM2.5-10 氣膠溶解性無機鹽類與二元酸之濃度分布, 探討在光化環境下, 氣膠二元酸之生成及轉化特性。

二、研究方法

2.1 現地採樣

2.1.1. 都會與沿海氣膠之採樣本研究之採樣地點在台南仁德的嘉南藥理科技大學活動中心頂樓, 離地面高度約 15 公尺, 距離 1 號省道約 500 公尺, 鄰近保安工業區及石化區。為瞭解氣膠二元酸日夜之濃度變化, 本研究以多功能固/ 氣分離採樣器(Versatile Air Pollutant Sampler, VAPS, URG-3000K) 分別收集 PM2.5-10 及 PM2.5 之微粒, 抽氣流量分別為 2.0 Lpm (PM2.5-10)及 15.0 Lpm (PM2.5)。

2.1.2. 採樣前樣品之調理

採集之氣膠微粒濾紙之重量以 Metler AT261 Delta 5 位數分析天秤及 Sartorius CP2P 之 6 位數微量天秤稱之。最後將微粒濾紙置入 4 °C 之低溫冷藏箱中，減少微粒中較易揮發之離子成份及有機酸之漏失，待分析氣膠水溶性陰陽離子及有機酸時用之。

2.1.3. 微粒之化學成份分析

將採集之濾紙放入 PE 瓶中加入 10.0 ml 之純水，封緊瓶口，置入震盪機(Yihder TS-500)振盪萃取 90 分鐘，再以 0.2 μm 之醋酸纖維濾紙過濾，立刻將濾液注入 gradient pump (Dionex GP50)之 IC (Dionex DX-600)中進行分析，其中管柱為 AS11 規格為 250×4mm ID，anion suppression system (ASRS-ultra)，流洗液為 NaOH 水溶性溶液及 MeOH，注入量為 1000 μL ，分析樣品中二元有機酸，包括 succinic acid、malic acid、malonic acid、tartaric acid、maleic acid、oxalic acid 等六種二元酸之含量。

Table 1 為流洗液之條件。

剩下之濾液，再分析水溶性陰、陽離子包括 F⁻、Br⁻、NO₂⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺ (Tsai and Kuo, 2005)。剩下之濾液，再利用 Ion Pac CS12A，CG12A (4 mm)，流洗液為 20 mM MSA，流速為 0.5 mL/min，測定陽離子。

三、結果與討論

3.1

不同污染時期 PM₁₀ 無機成份組成高污染時期及非高污染時期，PM_{2.5} 及 PM₁₀ 水溶性成份佔大氣氣膠質量濃度之百分比如圖 1 至圖 2 所示。由非高污染時期之 PM₁₀ 微粒的組成(圖 1)，發現在台南地區氣膠含量中之無機鹽類所佔比例以 SO₄²⁻最大，其次為 NO₃⁻，再次者為 NH₄⁺，因採樣地區較靠海邊，亦可觀察到其他無機鹽類分佈於 PM_{2.5} 微粒之含量。

3.2

不同污染時期 PM₁₀ 有機成份組成在佔氣膠質量濃度 1% 的二元酸含量，又以 oxalic acid 之含量為最多，其次為 succinic acid，再次者為 malonic acid。在高污染時期之 PM₁₀ 微粒(圖 2)，其無機鹽類中各光化物種(SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺)成份分佈濃度為主要，然而 PM₁₀ 之 NO₃⁻濃度增加之趨勢與 PM_{2.5} 之 NO₃⁻濃度趨勢相似均明顯上升，但 PM₁₀ 與 PM_{2.5} 之 SO₄²⁻濃度比例反而下降，顯示高污染時期，代表交通排放之污染源顯著貢獻在氣膠濃度的增量。

3.3

不同污染時期 PM₁₀ 塵土成份組成高污染時期，無論在 PM₁₀ 與 PM_{2.5} 中，其 Mg²⁺、Ca²⁺二種成份比例有較非高污染時期明顯下降之變異，其因乃 Mg²⁺、Ca²⁺二種成份之來源主要為自然界之海洋飛沫及地殼元素之排放，在高污染時期時，因其他光化產物的增加，貢獻在氣膠質量濃度，導致 Mg²⁺、Ca²⁺二種成份在高污染時期其所佔氣膠質量濃度比

例下降。

此外，高污染時期，Cl⁻、K⁺及NH₄⁺佔PM₁₀ 質量濃度比例亦較非高污染時期之比例為高，且其三者之間的濃度相關係數均高於0.8 以上，顯示高污染時期，氣膠污染的貢獻來源尚包括露天農廢燃燒所排放微粒。

3.4

不同污染時期PM₁₀ 組成綜合比較在非高污染時期，PM₁₀ 之二元酸總量僅略高於PM_{2.5} 微粒，且二元酸之分佈百分比中，六種二元酸成分總量所佔PM_{2.5} 質量濃度之比例(1.00±0.48 %)略高於六種二元酸成分總量在PM₁₀ 微粒之質量比例(0.86±0.42 %)，其中 oxalic acid 所佔比例最高，約佔總分析之二元酸的 69 %，顯示 oxalic acid 為高分子量有機物種光化降解的最終產物。

在高污染時期之二元有機酸之總量佔PM₁₀ 質量濃度之比例(0.82±0.27 %)較非高污染時期略為下降。但分佈於其中之二元酸物種之含量比例，以 malic acid、maleic acid 及 oxalic acid 所佔比例都有上升之趨勢，其中 oxalic acid 佔總分析之二元酸的 73 %，較非高污染時期的 69 % 高，尤其在PM_{2.5} 氣膠，其 oxalic acid 佔總分析之二元酸比例由非污染時期的 69 %，大幅增高至 80%。Oxalic acid 之污染來源除了上述所指出的人為污染外，在海洋飛沫及土壤所釋放之有機酸成分，都含有大量之 oxalic acid。在高污染時期之PM_{2.5} 氣膠，二元酸大量轉化成 oxalic acid，而 succinic acid 和 malonic acid，合佔總分析之二元酸的 11 %，兩

者在非高污染時期，合佔總分析之二元酸的 22 %。從比例變異之結果顯示，高污染時期氣膠二元酸大量石化產物光化裂解並轉化成 oxalic acid 成為最終產物。

此外，非高污染時期，平均混合層高度為 320.2±273.8m，而高污染時期平均混合層高度為 277.0±176.8 m，顯示在高污染時期大氣混合層轉低，導致區域性的污染物無法達到擴散而累積在當地。

四、結論

南台灣石化產業影響區域之環境PM_{2.5} 及PM_{2.5-10} 氣膠溶解性無機鹽類與二元酸，無論是高污染時期或非高污染時期，氣膠組成中，SO₄²⁻->NO₃⁻-或SO₄²⁻->NH₄⁺ 之趨勢一直是南台灣氣膠組成之特性。然而在高污染時期PM₁₀ 之NO₃⁻濃度增加之趨勢與PM_{2.5} 之NO₃⁻濃度趨勢相似，均較非高污染時期明顯上升，顯示高污染時期，代表交通排放之污染源顯著貢獻在氣膠濃度的增量。PM_{2.5} 或PM₁₀ 中之二元有機酸總量平均約佔大氣微粒質量濃度 0.8 - 1%的含量。南台灣郊區之氣膠二元有機酸含量以 oxalic acid 為最大量，succinic acid 次之，再其次為 malonic acid，相較於其他各地，oxalic acid、succinic acid 及 malonic acid 亦為大氣氣膠中二元有機酸最主要之成分，顯示二元有機酸之碳鍵裂解經歷四個碳鍵(C₄) 及三個碳鍵(C₃)，最後轉化為二個碳鍵(C₂)之 oxalic acid 成為最終產物，此種氣膠二元酸濃度的變異在高污染時期尤為明顯。本研究結果，可提供空

品模式模擬之參考。

五、參考文獻

1. Chebbi, A., Carlier, P., 1996. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. *Atmospheric Environment* 30, 4233-4249.
2. Hatakeyama, S., Ohno, M., Weng, J., Takagi, H., Akimoto, H., 1987. Identification of C2-C10 ω -oxocarboxylic acids, pyruvic acid and C2-C3 α -dicarbonyls. *Environmental Science and Technology* 21, 52-63.
3. alberer, M., Yu, J., Cocker, R.G., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2000. Aerosol formation in the cyclohexene-ozone system. *Environmental Science and Technology* 34, 3489-4901.
4. Kawamura, K., Kasukabe, H., Barrie, L.A., 1996. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: one year of observations. *Atmospheric Environment* 30, 1709-1722.
5. Kawamura, K., Sakaguchi, F., 1999. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *Journal of Geophysical Research* 104, 3501-3509.
6. Khwaja, H.A., 1995. Atmospheric Concentrations of Carboxylic Acids and Related Compounds at a Semiurban Site. *Atmospheric Environment* 29, 127-139.
7. Wang, G., Niu, S., Liu, C., Wang, L., 2002. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM10 and PM2.5 aerosols in Nanjing, China. *Atmospheric Environment* 36, 1941-1950. PM10 mass concentration: $95.2 \pm 26.9 \mu\text{g m}^{-3}$

圖 1. 非高污染時期大氣 PM10 氣膠中之各成分所佔之百分比
PM10 mass concentration: $110.8 \pm 24.9 \mu\text{g m}^{-3}$

圖 2. 高污染時期大氣 PM10 氣膠中之各成分所佔之百分比

Sodium	(4.40±3.22)%
Others	(40.95±16.48)%
Sulfate	(16.67±9.33)%
Dicarboxylic acid	(0.86±0.42)%
Nitrate	(10.29±5.36)%
Bromine	(0.92±1.03)%
Nitrite	(2.16±3.51)%
Chloride	(4.42±1.83)%
Fluorine	(1.30±1.26)%
Calcium	(3.01±0.80)%
Ammonium	(9.42±3.18)%
Potassium	(3.25±1.26)%
Magnesium	(2.37±0.83)%
Oxalic acid	(69.21±39.60)%
Maleic acid	(2.23±1.97)%
Tartaric acid	(0.76±0.81)%
Malonic acid	(10.03±5.39)%
Malic acid	(5.95±3.32)%
Succinic acid	(11.81±6.77)%
Oxalic acid	(72.66±26.18)%
Maleic acid	(4.56±3.33)%
Tartaric acid	(0.541±0.66)%
Malonic acid	(8.69±3.39)%
Malic acid	(6.18±2.46)%
Succinic acid	(7.373±2.98)%
Sodium	

(4.73±1.08)% Others	(1.16±0.30)% Ammonium
(42.62±14.75)% Sulfate	(10.14±3.81)% Potassium
(13.55±4.39)% Dicarboxylic acid	(2.45±1.53)% Magnesium
(0.82±0.27)% Nitrate	(0.28±0.10)% Succinic acid
(12.09±8.04)% Bromine	(11.80±6.85)% Malic acid
(0.68±0.84)% Nitrite	(5.90±3.35)% Malonic acid
(1.14±0.75)% Chloride	(9.92±5.45)% Tartaric acid
(5.84±1.25)% Fluorine	(0.70±0.81)% Maleic acid
(0.93±1.08)% Calcium	(2.15±2.03)% Oxalic acid
(2.47±0.83)% Ammonium	(69.53±39.84)% Sodium
(9.56±3.37)% Potassium	(2.18±0.68)% Others
(3.28±0.99)% Magnesium	4.75±13.60)% Sulfate
(2.29±0.27)%	(15.44±6.34)% Dicarboxylic acid
PM2.5 mass concentration:	(1.01±0.59)% Nitrate
56.2±16.2 $\mu\text{g m}^{-3}$	(11.55±6.43)% Bromine
	(0.04±0.08)% Nitrite

圖 3. 非高污染時期大氣 PM2.5 氣膠中之各成分所佔之百分比

PM2.5 mass concentration:
72.9±15.5 $\mu\text{g m}^{-3}$

圖 4. 高污染時期大氣 PM2.5 氣膠中之各成分所佔之百分比

Sodium	(0.24±0.17)% Chloride
(2.68±3.87)% Others	(3.20±1.45)% Fluorine
(49.16±20.27)% Sulfate	(0.05±0.09)% Calcium
(18.33±11.30)% Dicarboxylic acid	(0.54±0.15)% Ammonium
(1.00±0.48)% Nitrate	(9.17±3.12)% Potassium
(9.96±6.41)% Bromine	1.33±0.90)% Magnesium
(0.15±0.21)% Nitrite	(0.17±0.07)% Succinic acid
(1.62±4.22)% Chloride	(6.78±2.78)% Malic acid
(3.00±2.09)% Fluorine	(4.69±2.64)% Malonic acid
(0.09±0.12)% Calcium	(5.44±1.86)% Tartaric acid
	(0.52±0.64)% Maleic acid
	(2.91±2.92)% Oxalic acid
	(79.66±54.27)%