

開發擴散式採樣技術監測空氣中有害空氣污染物 Diffusive Sampling of Hazardous Air Pollutants (HAPs)

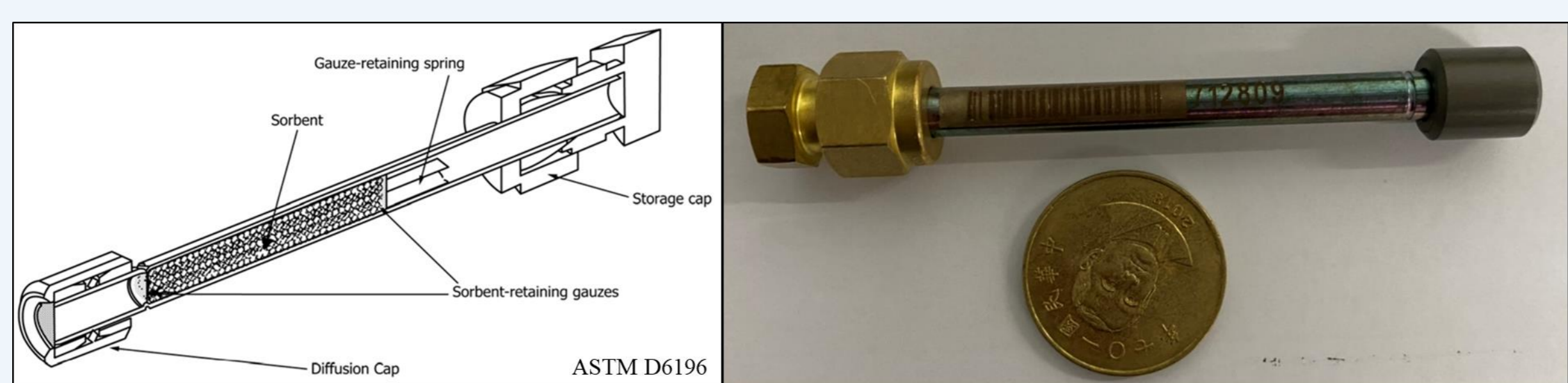
李昱勳 (Yu-Hsun Lee)¹, 王介亨 (Chieh-Heng Wang)², 王家麟 (Jia-Lin Wang)¹
1 國立中央大學化學所 cwang@cc.ncu.edu.tw。2 國立中央大學環境研究中心

Introduction

行政院環保署於2021年公布並訂定「固定污染源有害空氣污染物排放標準」，優先管制22項主要的HAPs，而其中包含15項揮發性有機化合物。本研究為了掌握工業區氣態有機HAPs濃度並評估居民長期健康風險，在環保署環檢所經費支持下嘗試開發吸附管擴散式採樣技術，利用空氣污染物之擴散原理進行長時間採集，憑藉其簡易與低成本的採樣方式可增加固定污染源周圍監測數量與涵蓋面積，利於更完整的長期暴露風險評估。本研究選擇兩種吸附材料Carbopack X與Carboxen 569針對14種HAPs研究在不同環境條件下之吸取速率 (uptake rates; U_E)，再以GC/MS分析採樣管後求取該物質之平均空氣濃度。此外，亦評估本方法之品保效能，例如MDL、線性、回收率等，並應用於實際周界採樣作為驗證。

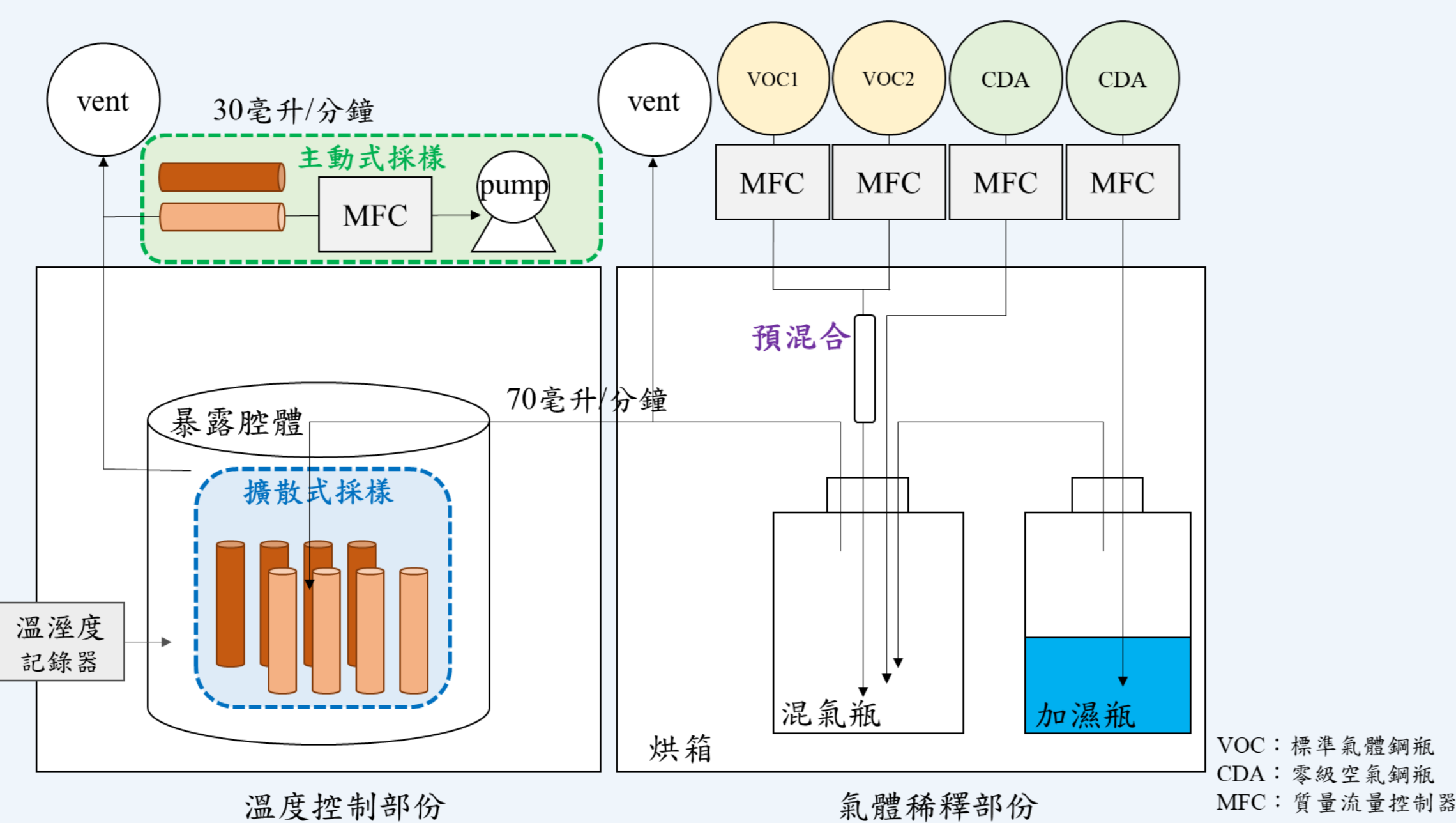
Experimental

本研究採樣方法是利用氣態HAPs在空氣中擴散進入採樣管中被吸附劑捕捉而達到採樣目的，藉由分析物長時間(例如2週)累積的含量反推周界長時間的平均濃度。本研究使用採樣器如圖(一)之吸附管形式，並選擇Carbopack X與Carboxen 569兩吸附劑材質。



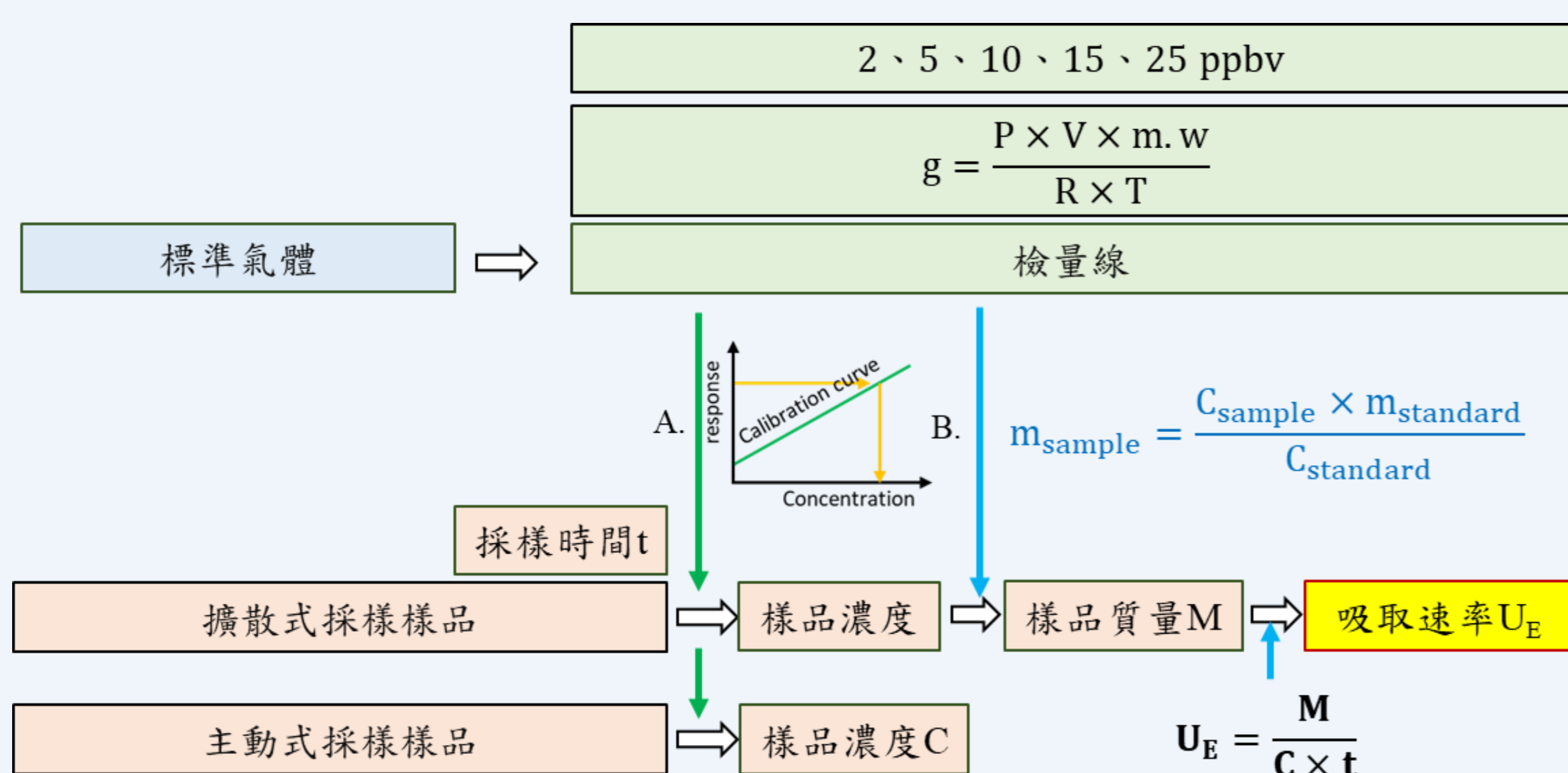
圖(一) 採樣管剖面與實際照片

本研究最困難的部分在於實驗室預先求取各物質 U_E ，需在實驗室建立一暴露腔系統，如圖(二)，以提供一穩定的溫度、濕度與濃度的暴露條件以模擬真實環境條件。溫度控制在 $15^{\circ}\text{C}\sim 38^{\circ}\text{C}$ 範圍，相對濕度控制在 $23\%\sim 70\%$ 範圍下求取 U_E ，並在腔體出氣端以VOC分析儀監測實際濃度以驗證暴露腔穩定性。吸附採樣管分析系統採用自動化熱脫附儀串連氣相層析質譜儀(TD-GC/MS)。



圖(二) 暴露腔系統示意圖

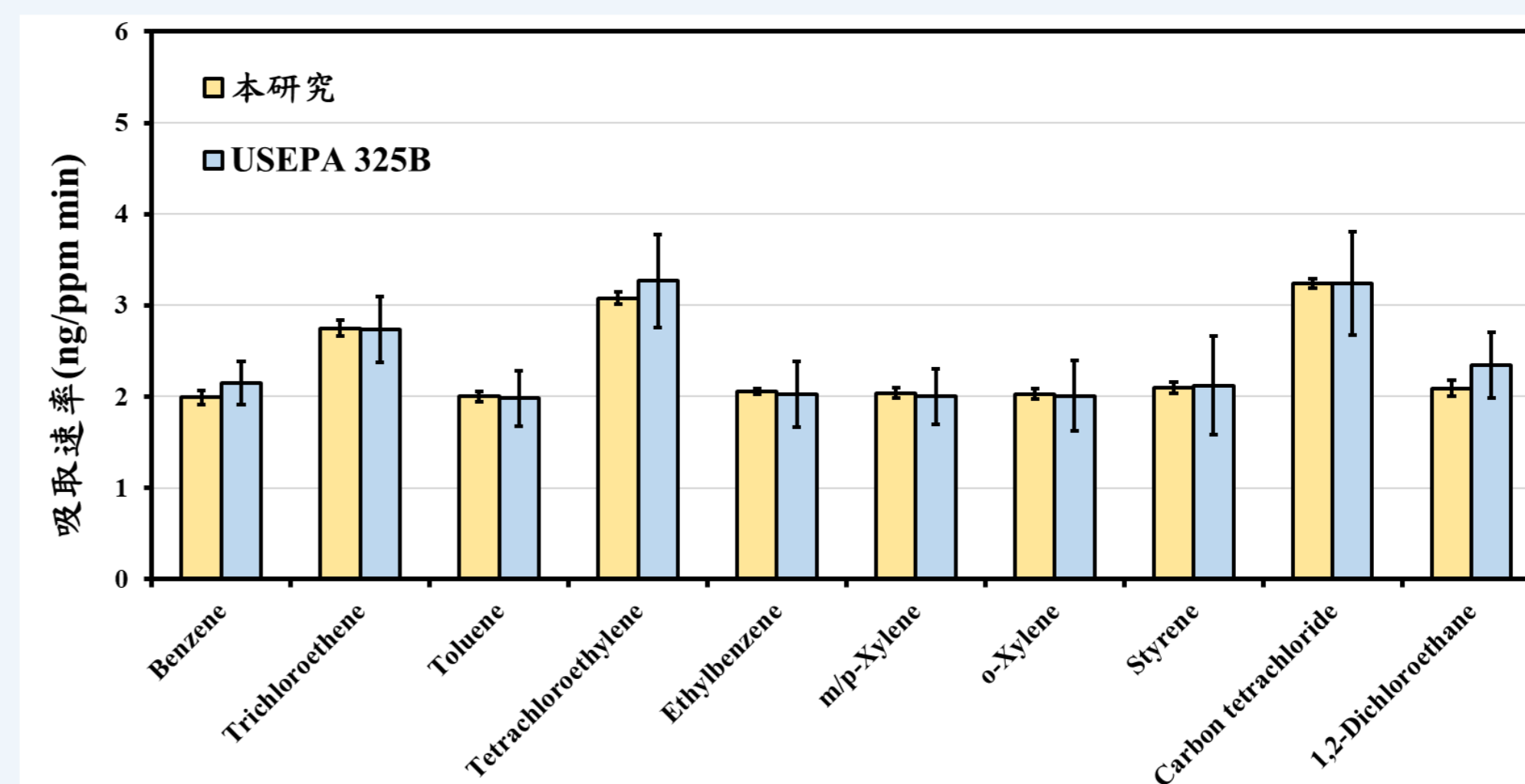
針對14項HAPs求取吸取 U_E 之計算方法演示如圖(三)，首先建立該物質檢量線並定量擴散採樣管分析物濃度，在將此濃度換算成為物種質量，再帶入擴散式採樣時間即可求得吸取速率。



圖(三) 吸取速率求取流程

Results and Discussion

為了驗證暴露腔系統之可靠性，將本研究以Carbopack X求得之 U_E 值與US EPA 325B已公佈的9項HAPs U_E 值比對，兩者差異介於 $-11\%\sim +2\%$ 之間，如圖(四)，結果相當一致。



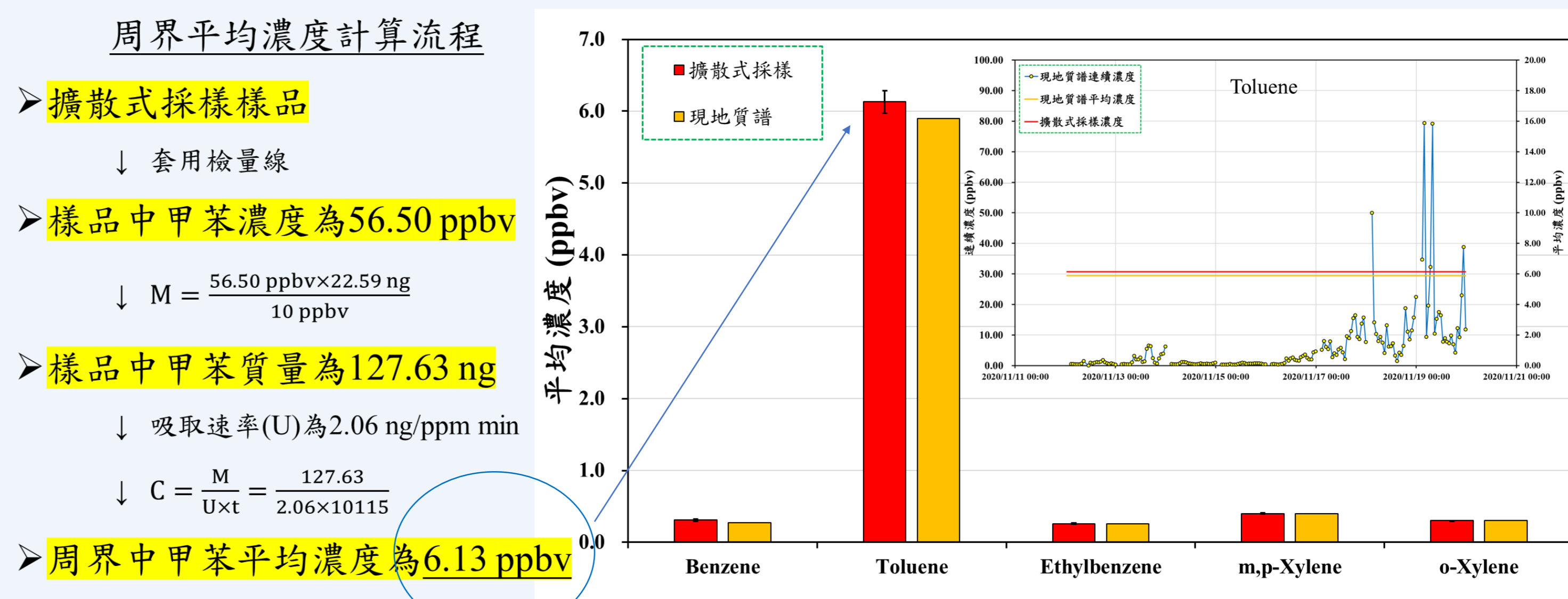
圖(四) 與US EPA 比較吸取速率

由品保數據優劣判斷兩種吸附劑針對個別HAPs的適用性(例如較接近1.0的 R^2 值；較低MDL，較接近100%回收率等)，發現1,3-丁二烯等共8項HAPs較適合由Carbopack X採集，而氯乙烯等共6項HAPs則較適合以Carboxen 569採集，如表(一)。兩種吸附劑截長補短下針對優先管制的14項HAPs之 U_E 值之 R^2 介於 $0.992\sim 1.000$ 之間。MDL介於 $0.24\text{ ppbv}\sim 0.93\text{ ppbv}$ 之間，僅Methylene chloride $> 1\text{ ppbv}$ 。樣品保存之回收率介於 $94\%\sim 108\%$ 之間。

表(一) 優先管制HAPs評估結果

編號	物種名稱	Carbopack X			
		檢量線 R^2	方法偵測極限 (ppbv)	回收率 (%)	吸取速率 (ng/ppm min)
1	1,3-Butadiene	1.000	0.24	99	1.34±0.07
2	Benzene	1.000	0.77	99	1.83±0.15
3	Trichloroethene	0.999	0.52	102	2.59±0.25
4	Toluene	1.000	0.93	104	2.06±0.21
5	Tetrachloroethylene	1.000	0.35	99	3.02±0.16
6	Ethylbenzene	1.000	0.54	103	1.98±0.15
7	m/p-Xylene	1.000	0.54	102	1.97±0.17
8	o-Xylene	1.000	0.59	103	1.95±0.15
9	Styrene	0.999	0.56	95	2.03±0.16
編號	物種名稱	Carboxen 569			
		檢量線 R^2	方法偵測極限 (ppbv)	回收率 (%)	吸取速率 (ng/ppm min)
10	Vinyl chloride	0.996	0.8	94	1.42±0.15
11	Acrylonitrile	0.992	0.93	108	1.39±0.17
12	Chloroform	1.000	0.91	108	2.78±0.36
13	Carbon tetrachloride	1.000	0.81	104	3.05±0.22
14	1,2-Dichloroethane	0.999	0.75	104	2.31±0.16
15	Methylene chloride	1.000	1.11	110	1.95±0.29

為了驗證擴散式採樣實用性，於某工業區與現地質譜on-line GC/MS方法進行比測，圖(五)。若以甲苯為例計算擴散採樣濃度，可以圖(三)中之步驟計算樣品之甲苯質量，帶入 U_E 即可得周界濃度，得到與現地質譜方法相近的平均濃度結果。線上連續監測雖可提供即時監測訊息，但監測點位受限，且需在測站與設備上付出較高的維運成本；相比之下，擴散式採樣的低成本、長時間、多點位且不間斷地採集性質可取得近似人體暴露的概念，更適合用於長期暴露風險評估。



圖(五) 擴散式採樣之樣品計算實例，以及與現地on-line GC/MS比對結果

Conclusion

本研究成功開發擴散式採樣技術，驗證9項USEPA 325B吸取速率，差異介於 $-11\%\sim +2\%$ 之間。本研究成功針對14項優先管制HAPs求取吸取速率，補足USEPA 325B尚未提供的HAPs物質如氯乙烯等之擴散式吸取速率，並依其品質管制與擴散式採樣性質建議適合使用之吸附管。本研究現地採樣結果與現地質譜監測結果相近，可驗證擴散式採樣開發之效能。